Metallalkyle als Liganden von Cyanokomplexen und Pseudohalogeniden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Traute Ehemann (geb. Mundorf)
aus Königsberg/Ostpr.

Marburg/Lahn 1973

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Metallalkyle als Liganden von Cyanokomplexen und Pseudohalogeniden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Traute Ehemann (geb. Mundorf)
aus Königsberg/Ostpr.

Marburg/Lahn 1973

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 31.Oktober 1973
Tag der mündlichen Prüfung am 7.November 1973
Berichterstatter: Prof.Dr.K.Dehnicke
Mitberichterstatter: Prof.Dr.G.Schmid

INHALTSVERZEICHNIS

I Einleitung Seite 1

II Theoretischer Teil 5

2 Reaktionen des Aluminiumtrimethyls mit Cyanokomplexen 5

2.1.Reaktionen von $AlMe_3$ mit $K[Cu(CN)_2]$ $K[Ag(CN)_2]$ und $K[Au(CN)_2]$ 5

2.2. Reaktion von $AlMe_3$ mit $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$ 6

2.2.1.Massenspektrum von $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$ 8

2.2.2.PMR- Spektrum von $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$ 10

2.2.3.IR- und Raman- Spektrum von $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$ 11

2.3.Reaktion von $AlMe_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$ 15

2.3.1.Möβbauer- Spektrum von $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ 17

2.3.2.IR- und Raman- Spektrum von $K_3[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ 27

3 Reaktion von Galliumtrimethyl mit Cyanokomplexen 28

3.1.Reaktion von $GaMe_3$ mit $K[Cu(CN)_2]$ und $K[Au(CN)_2]$ 28

3.2.Reaktion von $GaMe_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$ 28

3.2.1.Möβbauer- Spektrum von $K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$ 29

3.2.2.IR- und Raman- Spektrum von $K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$ 30

3.3.Reaktion von $GaMe_3$ mit $K_2[Hg(CN)_4]$ 35

3.3.1.IR- Spektrum von $K[GaMe_2(CN)_2]$ 37

4 Komplexe des Thalliumtrimethyls 41

4.1.Reaktion von $TlMe_3$ mit Pseudohaloniden (Aziden u. NMe_4SCN) 43

4.3. Reaktion von $TlMe_3$ mit NMe_4CN 44

4.2.1.IR- und Raman- Spektrum von $NMe_4[TlMe_3CN]$ 45

4.3.Reaktion von $TlMe_3$ mit NMe_4F 49

4.3.1.IR- und Raman- Spektrum von $NMe_4[(TlMe_3)_2F]$ 49

III Expeimenteller Teil 54

5 Allgemeines

6 Darstellung der Ausgangsverbindungen 55

6.1. Cyanokomplexe des Cu^I, Ag^I, Au^I, Zn^{II}, Hg^{II}, Fe^{II} und Fe^{III} 55

6.2.LiMe 56

6.3.$TlMe_3$ 56

6.4.NMe_4SCN 57

6.5.NMe_4CN

6.6.Azide 58

7 Darstellung der Komplexe u. Analyse 60

7.1.Reaktion von Al- und $GaMe_3$ mit $K[Cu(CN)_2]$, $K[Ag(CN)_2]$, $K[Au(CN)_2]$ 60

7.2.Reaktion von $AlMe_3$ mit $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$ 60

7.3.Reaktion von $AlMe_3$ mit $Zn(CN)_2$ 61

7.4.Reaktion von $AlMe_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$ 62

7.5.Reaktion von $AlMe_3$ mit $K_3[Fe(CN)_6]$ 63

6.6.Reaktion von $AlMe_3$ mit $K_2[Hg(CN)_4]$ 63

7.7.Reaktion von $GaMe_3$ mit $K_2[Zn(CN)_4]$ 64

7.8.Reaktion von $GaMe_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$ 64

7.9.Reaktion von $GaMe_3$ mit $K_2[Hg(CN)_4]$ 65

7.10.Reaktion von $TlMe_3$ mit $K_2[Zn(CN)_4]$ 66

7.11.Reaktion von $TlMe_3$ mit NMe_4SCN 66

7.12.Reaktion von $TlMe_3$ mit Aziden 67

7.13Reaktion von $TlMe_3$ mit NMe_4CN 68

7.14.Reaktion von $TlMe_3$ mit NMe_4F 69

IV Zusammenfassung 71

V Literatuverzeichnis 73

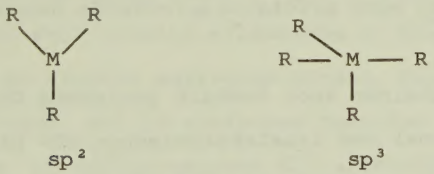
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546018_0062

I. EINLEITUNG

Die Lewis- Acidität der Trialkyle von Elementen der III. Hauptgruppe des Periodensystems gegenüber zahlreichen geladenen und ungeladenen Donormolekülen (z.B. F^-, CN^-, N_3^-, SCN^-, Amine,Aether etc.) ist seit langem bekannt. Mit diesen Eigenschaften befassen sich zahlreiche präparative, spektroskopische und gelegentlich auch technisch interessierende Studien.

Das Acceptorverhalten der Verbindungen MR_3 ist besonders bei M = Al und Ga ausgeprägt und naturgemäß bei diesen Elementen am weitesgehenden untersucht. Demgegenüber zeigen Boralkyle, offenbar als Folge sterischer Hinderungen der Alkylliganden, und die Alkyle des Indiums und Thalliums keine besondere Neigung zur Ausbildung von Donor- Acceptor- Komplexen. Bei diesen Elementen kann man die deutlich geringere Lewis- Acidität auf die energetisch ungünstigen 5p-bzw. 6p- Orbitale zurückführen, von denen eines beim Uebergang von der sp^2- Hybridisierung zur sp^3- Hybridisierung beansprucht werden muß:



sp^2 sp^3

Geeignet starke Lewis- Basen X sollten allerdings auch mit Thallium befähigt sein, Koordinationsverbindungen zu bilden,

was ein Teil der hier vorliegenden Untersuchung zum Gegenstand hat.

Besonders interessiert in diesem Zusammenhang das Cyanidion als Donatorgruppe, weil es einerseits stark ausgeprägte Lewis- Basen- Eigenschaften besitzt, schwingungsspektroskopisch leicht identifizierbar ist und sowohl mittels des C- als auch mit Hilfe des N- Atoms zu koordinieren vermag.

In den Uebergangsmetall- Cyanokomplexen liegen zahlreiche Verbindungen vor, die es reizvoll erscheinen lassen, Versuche zur Ansiedelung von Acceptormolekülen in der zweiten Ligandensphäre von Cyanokomplexen vorzunehmen und die zu erwartenden geometrischen Veränderungen der Komplexe sowie ihrer elektronischen Beeinflussung mit Hilfe von spektroskopischen Messungen zu beobachten. Für den Fall von Eisenkomplexen bietet die Anwendung der Möβbauer-Spektroskopie eine empfindliche Sonde für die angestrebten Untersuchungen. Die Kenntnis von Addukten des BF_3 an verschiedene Cyanokomplexe, die z.B. zu $K_4[Fe(CNBF_3)_6]$[1] geführt haben sowie definierte SbX_3- Addukte (X = F,Cl,Br) an $K_4[Fe(CN)_6]$[2]bieten eine erfolgversprechende Ausgangsbasis.

Die Cyanokomplexe scheinen auch deshalb geeignete Objekte zu sein, weil einmal vom isoelektronischen CO- Liganden eine groβe Anzahl von Komplexen bekannt ist, zum anderenweil die Cyanokomplexe leicht zugänglich und recht stabil sind.

Hier sollen zunächst einige theoretische Ueberlegungen über das CN- Ion als Ligand in Komplexen gemacht werden.

Bindungseigenschaften des CN- Ions

Für die Cyanidgruppe läßt sich das folgende MO- Schema geben: $\sigma(2s)^2\ \sigma\ (2s)^2\ \sigma(2p)^2\ \pi(2p)^4$.
Die Metall- Ligand- Bindung kommt durch die Ueberlappung der σ (2s) Orbitale mit den nd_s und nd_p Orbitalen des Metallatoms zustande. Für eine Uebernahme der d_π- Elektronen des Metalls bleiben die leeren π (2p) Orbitale. Da Stickstoff elektronegativer als Kohlenstoff ist, ist anzunehmen, daß das $(2s_C^2)$- Paar mit geeigneten Metallorbitalen zu einer σ- Bindung überlappen wird. Die Ausbildung einer π- Bindung hängt davon ab, in wie weit das CN- Ion bereit ist, d_π- Elektronen des Metallatoms zu übernehmen.
Anhand der Kraftkonstanten k_{M-C} und k_{C-N} einiger Cyanokomplexe, so z.B. des $K[Ag(CN)_2]$ mit $k_{M-C} = 1{,}83$ und $k_{C-N} = 17{,}04$[3] und des $K_4[Fe(CN)_6]$ mit $k_{M-C} = 2{,}43$ und $k_{C-N} = 15{,}1$[4], läßt sich aus der Zunahme von k_{M-C} und der Abnahme von k_{C-N} zeigen, daß im ersten Fall wenig, im zweiten Fall bereits erhebliche π- Bindungsanteile an der M-C- Bindung auftreten müssen. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß in einfachen Cyaniden σ- Bindungen überwiegen, in Cyanokomplexen mit sinkender d- Elektronenzahl des Metallatoms, also beim Uebergang von d^{10} zu d^6 Systemen, π- Bindungsanteile spürbar werden[5].

Die Kohlenstoff- Metall- σ- Bindung führt zu einer Erhöhung von k_{C-N}, indem sie negative Ladung vom Kohlenstoff-Atom abzieht, hingegen führt die Erhöhung der Ladungsdichte am Kohlenstoff- Atom durch die d_{π}- Elektronen des Metalls zu einer Erniedrigung von k_{C-N}[6]. Die Frequenzlage der CN- Valenzschwingung wird durch die Kombination beider Faktoren bestimmt. Daher liegt die CN- Frequenz in Komplexen mit hauptsächlich σ- Bindung höher als in solchen mit vorherrschend π- Bindung.

Somit schien es erfolgversprechend, einige Cyanokomplexe der d^{10} und d^{6} Systeme mit Acceptormolekülen wie $AlMe_3$ und $GaMe_3$ weiter zu komplexieren und die Ergebnisse hauptsächlich IR- und Raman- spektroskopisch zu untersuchen.

II. THEORETISCHER TEIL

2. Reaktionen des $AlMe_3$ mit Cyanokomplexen

Die Untersuchungen über das Verhalten von Cyanokomplexen gegenüber metallorganischen Lewis- Säuren wurden bei den d^{10} Systemen mit den Komplexen von Ag^I, Cu^I und Au^I begonnen.

Wie eingangs erwähnt, handelt es sich bei diesen Verbindungen um Komplexe mit vorwiegender Kohlenstoff- Metall- σ- Bindung, d.h., es wird negative Ladung vom Kohlenstoff-Atom abgezogen, was eine Erniedrigung der Basizität der Cyanogruppe zur Folge haben dürfte. Ganz allgemein läßt sich daher sagen, daß eine Anlagerung von Lewis- Säuren an d^{10} Komplexe gegenüber der an d^8 bzw. d^6 Systeme erschwert sein wird.

2.1. Reaktionen von $AlMe_3$ mit $K[Ag(CN)_2]$, $K[Cu(CN)_2]$ und $K[Au(CN)_2]$

Alle drei Cyanokomplexe wurden mit $AlMe_3$ im Verhältnis 1:2 und mit $AlMe_3$- Ueberschuß umgesetzt. In keinem der Fälle trat die nach (1) gewünschte Reaktion ein.

$$K[M(CN)_2] + 2\ AlMe_3 \not\rightarrow K[M(CNAlMe_3)_2] \qquad (1)$$

(M = Cu, Ag, Au)

Bei Berührung des $K[Ag(CN)_2]$ mit $AlMe_3$ entstand sofort elementares Silber, bei den Reaktionen mit dem Cu- und

Au- Komplex dauerte die Ausscheidung des Metalls ca. 12 Stunden.

Da $AlMe_3$ auch als Reduktionsmittel zu reagieren vermag, läßt sich bei Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse in d^{10} Cyanokomplexen eine Reduktion des jeweiligen Zentralatoms zum Metall als bevorzugte Reaktion verstehen.

2.2. Reaktion von $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$ mit $AlMe_3$

In der Absicht, ein Addukt zwischen dem Zink- Cyano-Komplex und $AlMe_3$ darzustellen, wurde ohne weiteres Lösungsmittel $AlMe_3$ auf $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$ im Molverhältnis 1:4 aufkondensiert. Es wurde ein weißes, sublimierbares Produkt erhalten.

Da nach der Sublimation, die bei einer genau fixierten Temperatur im HV (75°C) durchgeführt werden mußte, stets ein brauner Rückstand verblieb, ließ sich eine vollständige Umsetzung zu dem erwarteten Addukt $(NMe_4)_2[Zn(CNAlMe_3)_4]$ sofort ausschließen. Die spektroskopische Untersuchung des Rückstandes läßt auf das Vorhandensein von $(NMe_4)[AlMe_3CN]$ schließen, auch finden sich im Spektrum der sublimierten Substanz (S. 12), wie zu erwarten, keine charakteristischen Schwingungen des NMe_4- Ions.

Da man es hier ebenfalls mit einem d^{10} Element als Zentralatom zu tun hat, liegt die Annahme nahe, daß auch in diesem Fall die basischen Eigenschaften des Cyanokomple-

xes für eine Adduktbildung mit $AlMe_3$ zu schwach sind. Da Zink jedoch ein wesentlich unedleres Metall als Kupfer, Silber oder Gold ist, bestand hier nicht mehr die Möglichkeit einer Reduktion zum Metall.

Nach der Analyse des Sublimats ergibt sich die Summenformel: $(AlMe_3)_2Zn(CN)_2$. Die Eigenschaften der Verbindung (sublimierbar, mäßig löslich in Benzol, Toluol und THF) lassen eher auf eine - wenn auch polare - Molekül- als auf eine Ionenverbindung schließen.

Für die oben genannte Summenformel lassen sich vier Strukturvorschläge machen:

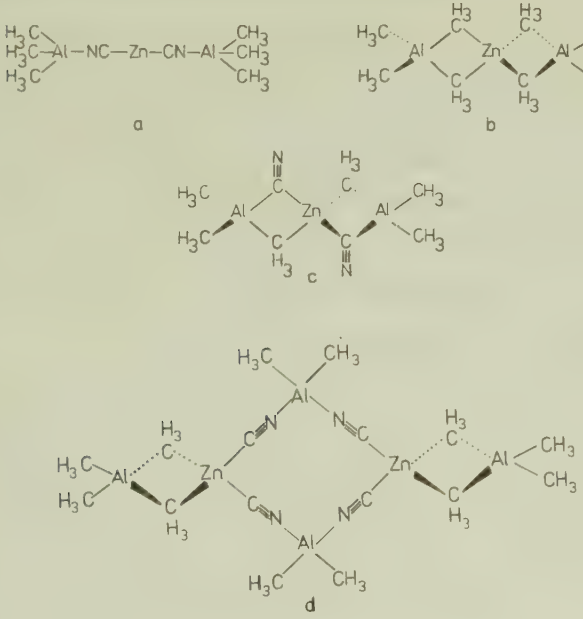


Abb. 1

2.2.1. Massenspektrum von $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$

Im Massenspektrum finden sich einige Hinweise für das Vorliegen der Verbindung nach Strukturvorschlag b, da hier Peaks anzutreffen sind, die den Massenzahlen von $Zn(CH_3)_4^{2-}$ Bruchstücken entsprechen.

Das Massenspektrum von $(AlMe_3)_2Zn(CN)_2$ ist sehr linienreich (S. 9). Die intensivsten Linien finden sich bei 57, 140, 234, 236 und 317 m/e, die sich anhand der Massenzahlen als $Al(CH_3)_2^+$, $[CH_3Al(CH_2)_2]^{2+}$, $[(CH_3)_4AlZn(CN)_2Al]^{2+}$, $[(CH_3)_4Al\overset{6}{Zn}\overset{6}{C}NAl(CH_3)_2]$ und $[(CH_3)_2AlCN]_4$ (minus eine CH_3-Gruppe) Bruchstücke beschreiben lassen.

Es sind bisher nur wenige Verbindungen mit CN als Brückenmolekül im Gegensatz zu solchen mit CO als Brückenmolekül bekannt. Lediglich beim $K_4[Ni_2(CN)_6]$ haben Röntgenstruktur- Untersuchungen[7] zur Formulierung von verbrückten Cyaniden derart geführt, daß die beiden Nickel Atome nur über den Kohlenstoff verbunden sind, also der Stickstoff nicht zur Verbindungsbildung herangezogen wird. Eine derartige Formulierung entspricht in dem hier zu untersuchenden Fall dem Strukturvorschlag c.

Allein mit Hilfe von IR-, Raman- und NMR- Spektren ist es kaum möglich, eine eindeutige Entscheidung über das Strukturproblem zu fällen, deshalb können im Rahmen dieser Arbeit nur einige Vorschläge zur Auffindung der Struktur gemacht werden.

Die hohe Lage von $\nu C\equiv N$ bei 2218 (bzw.Raman 2221 cm^{-1}) ist

m/e	Ionenart
27	Al
42	$Al(CH_3)^{2+}$
57	$Al(CH_3)_2^+$
68	Zn
109	$^{64}Zn(CH_3)_3^-$
124	$^{64}Zn(CH_3)_4^{2-}$
126	$^{66}Zn(CH_3)_4^{2-}$
140	$[CH_3Al(CH_2)_2]_2$
148	$^{66}Zn(CN)_2(CH_3)_2^{2-}$
151	$^{64}Zn(CH_3)_2Al(CH_3)_2^+$
162	$[(CH_3)_2{}^{64}ZnCNAlCH_3]^+$
177	$Al(CH_3)_4{}^{64}ZnCN$
192	$[(CH_3)_2Zn(CN)_2AlCH_3]$
204	$[(CH_3)_2Zn(CN)_2Al_2]$
217	$[(CH_3)_2{}^{66}Zn(CN)_2Al_2CH_3]^{3-}$
223	$[(CH_3)_4AlZnCNAlCH_3]^{2+}$
234	$[(CH_3)_4AlZn(CN)_2Al]^{2+}$
236	$[(CH_3)_4Al{}^{66}ZnCNAl(CH_3)_2]^+$
249	$[(CH_3)_2AlCN]_3$ bzw. $[(CH_3)_4Al{}^{64}ZnCNAl(CH_3)_3]$
317	$[(CH_3)_2AlCN]_4$ -1 CH_3- Gruppe
318	$[(CH_3)_2AlCN]_4$ -1 CH_2- Gruppe
332	$[(CH_3)_2AlCN]_4$
400	$[(CH_3)_2AlCN]_5$ -1 CH_3- Gruppe

Tab. 1: Massenspektrum von $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$

ist ein sicheres Indiz für das Vorliegen der CN- Gruppe als Brückenelement. Sie findet sich im $[(CH_3)_2AlCN]_4$, das einen dem Modell d entsprechenden Ring aufweist, bei 2224 cm^{-1} (mit M = Ga bei 2216 cm^{-1})[8], im $[(CH_3)_3Al]_2CN^-$ bei 2187 cm^{-1}[9], in dem entsprechenden Galliumkomplex bei 2175 cm^{-1}[10]. Demgegenüber nehmen terminal gebundene CN- Gruppen deutlich langwelligere Lagen ein. Beispiele sind $[(CH_3)_3GaCN]^-$ 2136 cm^{-1}[10], $(CH_3)_3GeCN$ 2197 cm^{-1}[11]. Damit allein läßt sich zumindest Vorschlag c sicher ausschließen, da in diesem Fall für $\nu C{\equiv}N$ eine den verbrückten CO- Gruppen der mehrkernigen Metallcarbonyle entsprechende Absorption bei ~ 1700 cm^{-1} zu erwarten wäre.

2.2.2. PMR- Spektrum von $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$

Die Formen a-c widersprechen auch den Protonenresonanzspektren: Bei 32°C wird ein Singulett beobachtet, das bei -30°C in ein Triplett aufspaltet. Die Substanz wurde in Deuterotoluol gelöst und für die chemischen Verschiebungen die Werte -0,53 ppm (Singulett), -0,45, -0,51 und -0,58ppm (Triplett) bezogen auf TMS gefunden. Die negativen Werte bedeuten kleinere Resonanzfrequenzen.

Form a ließe sich auch beim Einfrieren von CH_3- Austauschphänomenen wie sie bei vielen Metallalkylen beobachtet werden, nur ein Singulett erwarten, b und c müßten ein Dublett im Intensitätsverhältnis 1:2 (bzw. 2:1) verursachen. Dagegen befindet sich das ^1H- Kernresonanzspektrum

mit Strukturvorschlag d in Uebereinstimmung, nach dem die Verbindung 3 Protonensorten in gleicher statistischer Menge enthält.

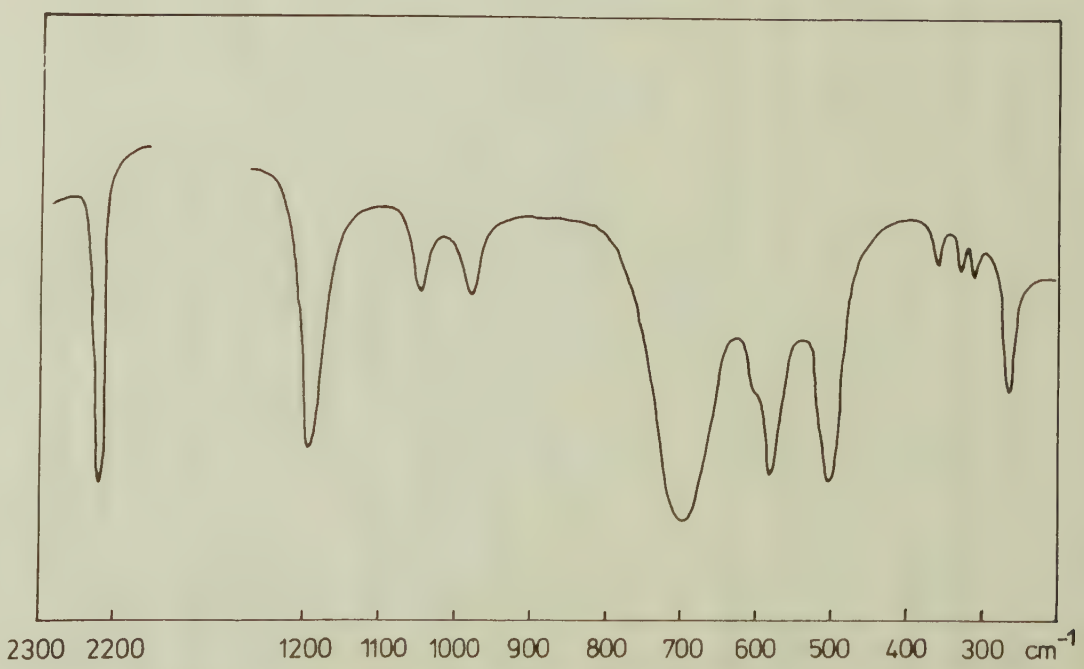
Struktur d läßt sich als eine interessante metall- heterocyclische Variante des vermutlich einen ebenen Ring enthaltenen $[(CH_3)_2AlCN]_4$ verstehen. Eine solche Struktur findet sich auch bei Dipropylgoldcyanid[12].

2.2.3. IR- und Raman- Spektrum von $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$

Unter Zugrundelegung eines ebenen $[Al_2Zn_2(CN)_4]$- Ringes ergibt sich für d die Gesamtsymmetrie D_{2h}, die im Schwingungsspektrum Alternativverbot erfordert. Allerdings gilt dies unter der - sehr unwahrscheinlichen - Voraussetzung, daß sich alle Schwingungen gekoppelt zueinander verhalten. Dies kann höchstens für einige Schwingungen des $Al_2Zn_2(CN)_4$- Ringes gelten, während für die über CH_3-Mehrzentrenbindungen verknüpften Außenringe sicher lokale Symmetrievorstellungen (hier C_{2v}) angezeigt sind. Dennoch weist das Schwingungsspektrum eine zur Gesamtsymmetrie D_{2h} vernünftig kleine Zahl von Banden auf (S.12). Bei einigen der im langwelligen Bereich beobachteten Frequenzen ist Alternativverhalten festzustellen (s.Tab.2).

Die Zuordnung des Spektrums erfolgt unter Zugrundelegung von Modell d, wobei die Schwingungsspektren von $[(CH_3)_3Al]_2$[13] sowie die verschiedener Dimethylaluminiumhalogenide und - pseudohalogenide ,z.B. $[(CH_3)_2AlF]_4$[14] und $[(CH_3)_2AlN_3]_3$[15] als Vergleichsspektren herangezogen wurden.

Abb. 2: IR- Spektrum des $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$ (in Nujol)



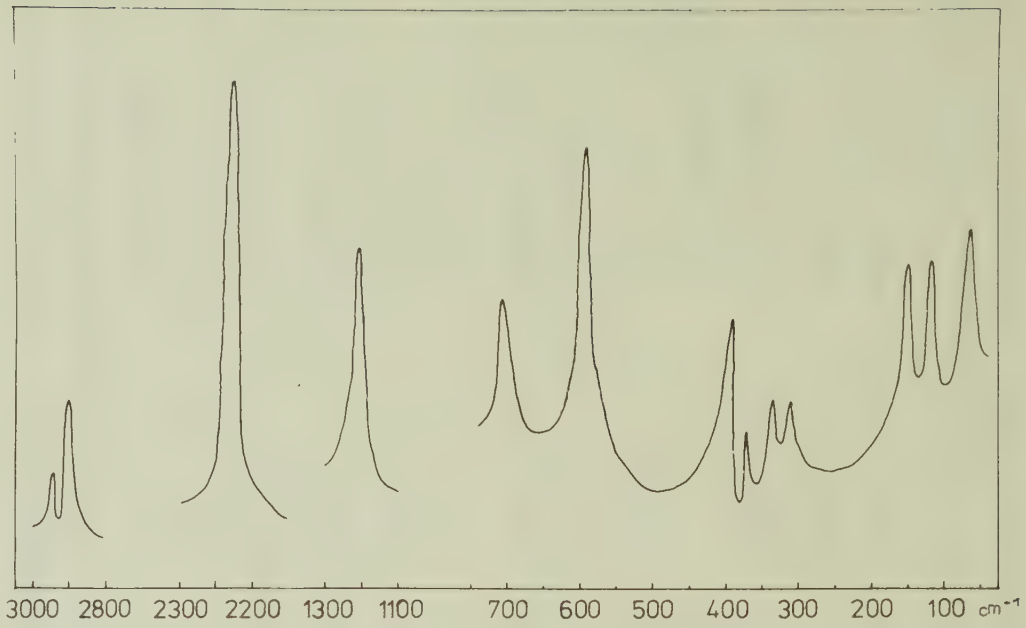


Abb. 3: Raman- Spektrum des $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$

Tab. 2: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$

IR		Raman		
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
		2900	m	ν CH_3
2218	st	2221	sst	ν CN
		1390	s	
1195	st	1201	st	δ CH_3 (terminal)
1045	s			δ CH_3 (Brücke)
980	s			
700	st,b	704	m	ν_{as} AlC_2 Gleicht.,$\rho(CH_3)$
600	Sch			ν_{as} AlC_2 Gegent.
580	st	585	sst	ν_{as} AlC_2
504	st			ν_{as} AlC_2 (Brücke)
		390	m-st	ν_s ZnC_2
362	s	365	s	ν_{as} ZnC_2
332	s	335	m	δ ZnCNAl
312	s	309	m	
282	m			δ AlC_2
		147	st	nichtebene Ring-
		110	st	Deformationen
		60	st	Gitterschwingung

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, b = breit.

2.3. Reaktion von $AlMe_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$

Vom Hexacyanoferrat (II) sind einige Komplexe, in denen Cyanogruppen eine Brückenfunktion zwischen Uebergangsmetall- Atom und Hauptgruppen- Lewis- Säuren ausüben, bekannt, so z.B. $K_4[Fe(CNBF_3)_6]$ oder $Na_2[Fe(CNBF_3)_5NO]$[1] [16-18]. Da es sich bei den Hexacyanoferrat-(II)-Komplexen um d^6 Systeme handelt, ist nach dem oben Gesagten leicht einzusehen, daß hier Anlagerungen von Lewis-Säuren unter Bildung von Addukten zum Erfolg führen.
Im folgenden soll die Reaktion von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit $AlMe_3$ beschrieben werden.
Obwohl $AlMe_3$ in mehreren Versuchen in großem Ueberschuß, um es zugleich als Lösungsvermittler zu verwenden, auf $K_4[Fe(CN)_6]$ aufkondensiert wurde, konnte nach Gewichtskontrolle und nach der Analyse immer nur ein 1:4 Addukt (2) isoliert werden:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 4\ AlMe_3 \rightarrow K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2] \quad (2)$$

Die Verbindung, die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, bildet weiße Kristalle vom Fp 210°C.
Die im Vergleich zu $K_4[Fe(CNBF_3)_6]$[1] überraschende Anlagerung von nur 4 Liganden dürfte ihre wesentliche Ursache in der unterschiedlichen Lewis- Säurestärke von BF_3 und $AlMe_3$ haben. $AlMe_3$ ist die deutlich schwächere Lewis- Säure, so daß anzunehmen ist, daß die Anlagerung von 4 $AlMe_3$- Molekülen die Basizität der beiden

restlichen Cyanogruppen so weit schwächt, daß eine Addition von BF_3- Molekülen gerade noch möglich ist, die Lewis- Säurestärke von $AlMe_3$ für einen weiteren Angriff jedoch nicht mehr ausreicht.

Ein analoges Verhalten zeigt $SbBr_3$ gegenüber $K_4[Fe(CN)_6]$, das ebenfalls ein 1:4 Addukt bildet[2]. In diesem Zusammenhang ist auch noch $[Fe(CNR)_4(CN)_2]$[17] zu erwähnen, wobei R = Me oder Aet sein kann.

Spektroskopische Untersuchungen der genannten Verbindungen[1,16-18] haben ergeben, daß die Art der Liganden, selbst wenn zwei verschiedene innerhalb eines Komplexmoleküls anzutreffen sind, keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der Banden nehmen, sondern das System offensichtlich lediglich durch die Tatsache, ob alle oder nur ein Teil der Cyanogruppen verbrückende Funktion ausüben, stärker verändert wird. So zeigt das Spektrum des trans- $Fe(CNMe)_4(CNBF_3)_2$ z.B. mit einer quasi oktaedrischen Symmetrie am Eisen (II)- Atom lediglich im kurzwelligen Bereich (νCN) die molekulare Symmetrie D_{4h} an.

Es liegt nahe, bei Komplexen mit Eisen als Zentralatom Möβbauer- Spektren aufzunehmen. Diese werden für die bereits bekannten Verbindungen von D.Hall, H.Slater, B.W.Fitzsimmons und K.Wade[19] angegeben.

Die Werte der Isomerie- Verschiebung δ ergeben eine Aus-

sage über die π- Acceptor- Eigenschaften der Liganden. Je niedriger δ relativ gegenüber $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ist, um so höher wird die π- Acceptorfähigkeit sein.
Eine Quadrupolaufspaltung wird lediglich bei trans-$Fe(CNMe)_4(CN)_2$ gefunden (ΔE^Q = 0,44 mm sec^{-1}, bezogen auf $K_4[Fe(CN)_6]$ als Standard mit ΔE^Q = 0,00 mm sec^{-1}).

2.3.1. Möβbauer- Spektrum von $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$

Die Möβbauer- spektroskopischen Untersuchungen von $K_4[Fe(CN)_6]$ wurden als Bezugspunkt für alle weiteren Messungen benutzt. Alle Aufnahmen wurden zwischen T = 78°K und Raumtemperatur relativ gegen ein $^{57}Co/Pd$ Quelle aufgenommen.
In Tab. 3 sind die Isomerieverschiebungen und die als Quadrupolaufspaltungen gedeuteten Linienverbreiterungen verschiedener Addukte angegeben.
Es wurden jeweils an die Möβbauer- Spektren Lorentz-Kurven nach der Methode der kleinsten Fehlerrechnung angepaβt. Die zu erwartende natürliche Linienbreite der Absorptionslinien sollte etwa 0,20 mm/sec betragen. Nach dem Experiment gelangt man für $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ zu einem Wert von $\Gamma_{exp.}$ = 0,28 mm/sec, für die übrigen Verbindungen der Tab. 3 zu einem Wert von $\Gamma_{exp.}$ = 0,36 mm/sec. Der Grund hierfür ist einerseits in einer etwa vorhandenen Fehlordnung im Gitter, andererseits in der Symmetrieerniedrigung der Komplexe zu suchen, die

am Fe- Kernort einen elektrischen Feldgradienten erzeugt. Dies kann mit einer Quadrupolwechselwirkung zusammenhängen. Schätzt man mit Hilfe der Anpassung zweier Lorentz- Linien die obere Grenze einer Quadrupolwechselwirkung ab, so gelangt man zu kleineren ΔE^{Q}- Werten, als es den natürlichen Linienbreiten Γ = 0,20 mm/sec entspricht. Hierin muß der Grund für die Verbreiterung der Resonanzlinien und deren Nichtaufspaltung liegen. Die Verbindungen der Tab. 3 sind nach abnehmender Isomerieverschiebung δ geordnet. Die Isomerieverschiebung, die Verschiebung des Schwerpunktes des Mößbauer- Spektrums von der Geschwindigkeit v = 0 , ist ein Maß der s- Elektronendichte am ^{57}Fe Kernort.

Vom $K_4[Fe(CN)_6]$ besteht eine Abnahme zum $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ von 0,040 mm/sec (der Fehler beträgt 0,005 mm/sec) und hin zum $K_4[Fe(CNSbCl_3)_6]$ von 0,134 mm/sec.

In Abb. 5 ist das Mößbauer- Spektrum von $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ mit der Lorentz- Anpassung wiedergegeben. Im Gegensatz zu $K_4[Fe(CNBF_3)_6]$, bei dem die O_h Symmetrie erhalten bleibt, findet sich bei $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ eine Linienverbreiterung, die größer ist, als bei den Addukten, in denen die Koordinationszahl 6 gegenüber allen Liganden erhalten bleibt.

Unter Verwendung einer synergetischen Bindungsvor-

stellung (Abb. 4) muß die π- Acceptorfähigkeit des Al- bzw. Ga- Acceptors unter Beteiligung eines seiner d-Orbitale Einfluß auf die s- Elektronendichte am Fe Kerort nehmen. Je größer die π- Acceptorfähigkeit der Lewis- Säure ist, desto stärker wird Ladung aus den d-Zuständen des Eisens abgezogen, was einer relativen Erhöhung der s- Elektronendichte am Fe Kernort entspricht. (s. die Reihenfolge der in Tab. 3 aufgelisteten Addukte).

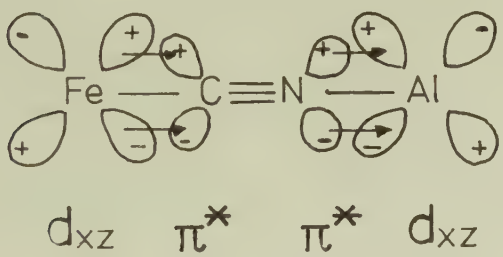


Abb. 4

2.3.2. IR- und Raman-Spektrum von $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$

Das Raman- Spektrum von $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ bereitet infolge der starken Polarität der Verbindung sowohl in Bezug auf die Aufnahmetechnik als auch die Interpretation (linienreich) einige Schwierigkeiten.
Die nach dem Möβbauer- Spektrum interpretierte Erhöhung der s- Elektronendichte am Fe Kernort und die damit eben-

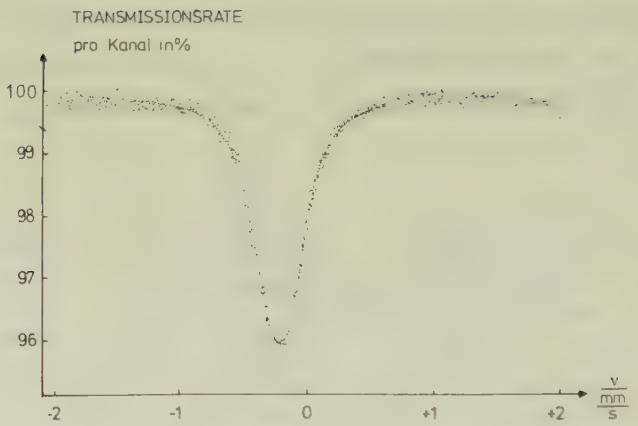


Abb. 5: Möβbauer-Spektrum des $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_6]$
(Zählrate als Funktion der Geschwindigkeit)

Tab. 3

	T = 78 K		T = 300 K		T = 78 K
	δ_{Pd}/mm/s	δ_{NP}/mm/s			Quadrupolabschatzung
$K_4[Fe(CN)_6]$	- 0,137	0,305	- 0,220	0,222	< 0,144
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	- 0,177	0,265	- 0,248	0,194	< 0,081
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3GaMe_3$	- 0,177	0,265	- 0,212	0,230	< 0,111
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 4AlMe_3$	- 0,211	0,231	- 0,260	0,182	< 0,163
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 4SbBr_3$	- 0,258	0,184	- 0,300	0,142	< 0,162
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 4SbCl_3$	- 0,290	0,152	- 0,334	0,108	< 0,130
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 6SbCl_3$	- 0,305	0,137	- 0,354	0,08	< 0,148

Fehler: ± 0,005 mm/s

falls erhöhte π- Acceptorfähigkeit der Liganden, steht in Einklang mit der kurzwelligen Verschiebung der CN-Valenzschwingung im $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ (2098 cm^{-1}) gegenüber $K_4[Fe(CN)_6]$ (2041 cm^{-1} [20]), wenn man annimmt, daß durch die Lewis- Säure $AlMe_3$ Elektronen aus antibindenden π*- Orbitalen des CN- Liganden abgezogen werden, und damit die Bindungsordnung von CN erhöht wird.
Wie zu erwarten, findet sich im Falle von D_{4h} Symmetrie statt einer dreifach entarteten Valenzschwingung bei O_h Symmetrie je zwei CN- Valenzschwingungen im IR- und Raman- Effekt. Die Bande bei 2120 cm^{-1} wird als ν(R-CN)- und die bei 2098 cm^{-1} als νCN- Schwingung zugeordnet, da erfahrungsgemäß bei zweifacher koordinativer Beanspruchung der CN- Gruppe die Valenzschwingungsfrequenz deutlich ansteigt[19].
Die Symmetrieerniedrigung von O_h nach D_{4h} findet ihre Bestätigung im Auftreten sowohl mehrerer Fe-C- Valenzschwingungen, bei denen ein zu den CN- Valenzschwingungen analoges Alternativverhalten beobachtet wird, als auch bei den Fe-CN- Deformationsschwingungen. Hier müssen drei im IR auftreten, eine der Klasse A_{2u} und zwei der Klasse E_u. Alle diese Schwingungen sind im Raman verboten, was mit den aufgenommenen Spektren (s.S.23 u.24) in Einklang steht. Weitere Zuordnungsvorschläge sind in Tab. 4 gegeben.

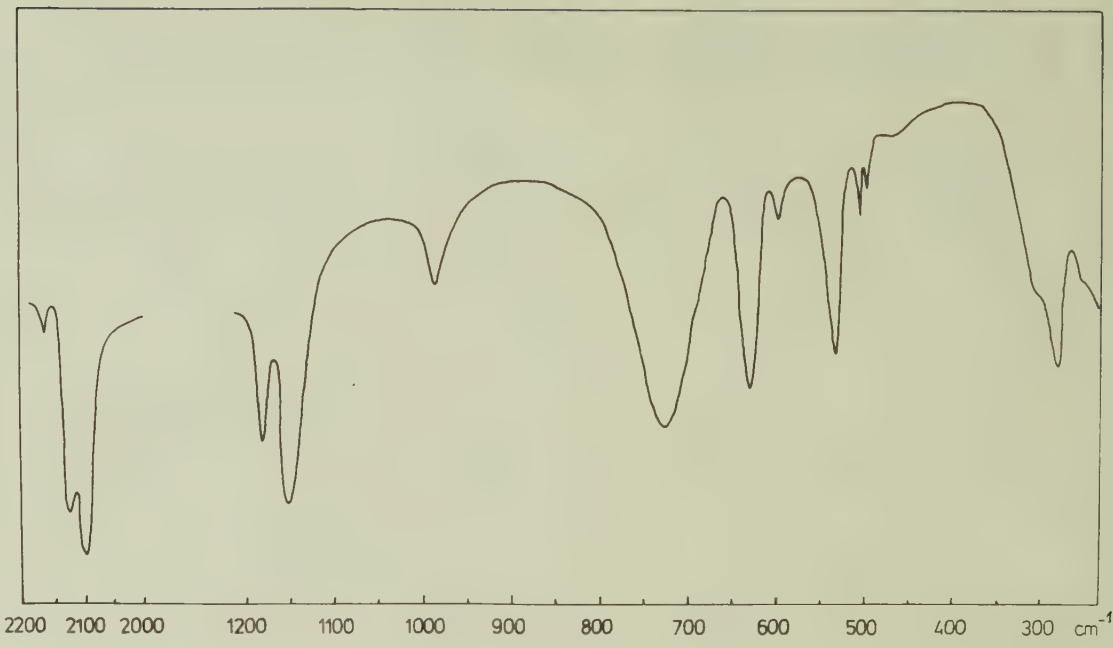
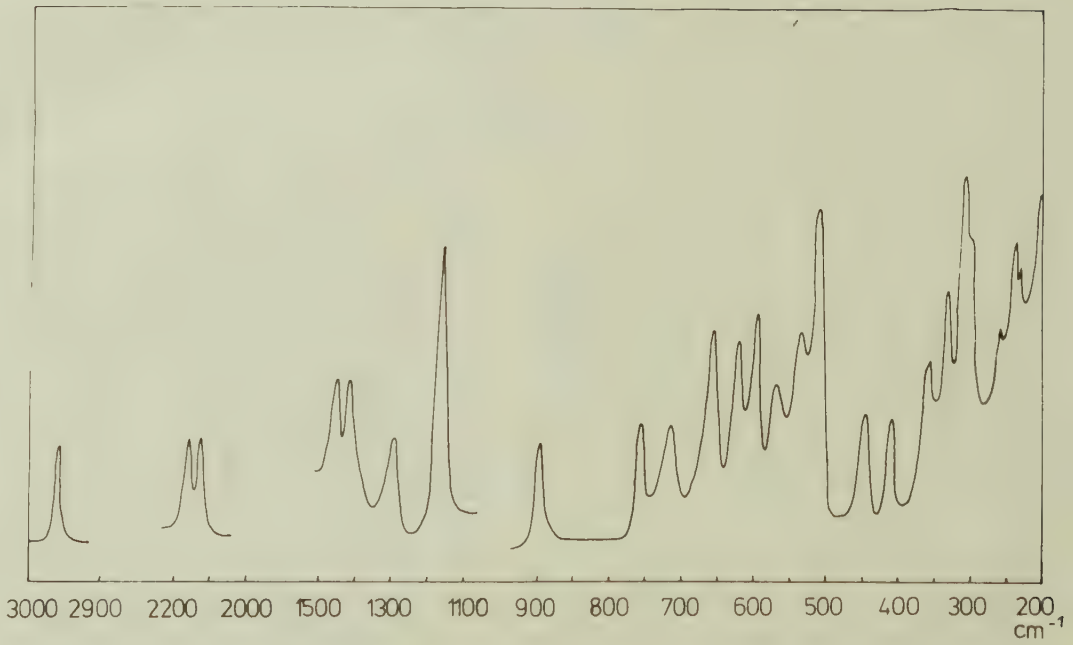


Abb. 6: IR- Spektrum des $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ (in Nujol)

Abb.7: Raman-Spektrum des $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$



Tab. 4: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$

IR		Raman		
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
		2955	s	ν CH_3
2160	ss			
		2155	m	$\nu_s(CN)_4$ (A_{1g})
		2126	m	$\nu_s(CN)_2$ (A_{1g})
2120	st			$\nu_{as}(CN)_4$ (E_u)
2098	sst			$\nu_{as}(CN)_2$ (A_{2u})
		1455	m	$\delta as CH_3$
		1409	m	δ_s CH_3
		1292	m	
1200	Sch			δ_s CH_3
1180	m			
		1160	sst	δ_s CH_3
1150	st			
985	s			
		895	m	
		755	s	
725	st,b	715	s	ρ CH_3, $\nu_{as}AlC_3$
		655	m	
627	st	620	m	$\nu_s AlC_3$
598	s			$\nu_s AlC_3$
		595	st	$\nu_s FeC_4$ (A_{1g})

Tab. 4 (Fortsetzung)

		570	m		$\nu_{as}FeC_4$ (E_g)
532	st	535	m	νAl-N,	$\nu_{as}FeC_4$ (E_u)
		510	st		ν_s FeC_2
503	s				$\nu_{as}FeC_2$ (A_{2u})
498	ss				
460	Sch				
		445	m	}	δ FeC
		407	m		
		355	m		
		330	st	)	
		310	st		
302	Sch	300	Sch		
280	st			}	δ AlC_3
255	Sch	260	ss		
		235	m		
		230	ss	)	

2.4. Reaktion von $AlMe_3$ mit $K_3[Fe(CN)_6]$

Unter gleichen Bedingungen wie beim $K_4[Fe(CN)_6]$ wurde versucht, $K_3[Fe(CN)_6]$ mit $AlMe_3$ zur Reaktion zu bringen. Es konnte jedoch in diesem Fall wie auch in parallel laufenden Versuchen[2] keinerlei Reaktion bemerkt werden.

Zunächst sollte man, da es sich hier um ein d^5 System handelt, nach der oben gegebenen Theorie annehmen, daß eine Anlagerung von Lewis- Säuren sogar noch gegenüber $K_4[Fe(CN)_6]$ (d^6) begünstigt sein müßte, da ja die Kohlenstoff- Metall- π- Bindung mit sinkender d- Elektronenzahl steigt. Hier kommt aber ein zweiter Effekt hinzu, der den ersten überkompensieren muß. In Komplexen, in denen das Zentralatom eine hohe Oxidationszahl aufweist, überwiegt die σ- Kohlenstoff- Metall- Bindung[6], was auch in der Erhöhung der νCN- Valenzschwingung beobachtbar ist (2136 cm^{-1} für $K_3[Fe(CN)_6]$[21], 2041 cm^{-1} für $K_4[Fe(CN)_6]$[20]). Genau wie bei d^{10} Systemen, also beim $Zn(CN)_4^{2-}$, neigt die σ- Kohlenstoff- Metall- Bindung zu einer Erhöhung der Kraftkonstanten k_{C-N} durch Abzug negativer Ladung vom Kohlenstoff- Atom und damit zu einer Verringerung der Basizität der CN- Liganden. Da jedoch der $K_3[Fe(CN)_6]$ Komplex relativ stabil ist, wird hier mit $AlMe_3$ auch keine andere Reaktion erreicht.

3. Reaktion von $GaMe_3$ mit Cyanokomplexen

3.1. Reaktion mit $K[Cu(CN)_2]$ und $K[Au(CN)_2]$

In der Annahme, daß $GaMe_3$ ein weniger starkes Reduktionsmittel als $AlMe_3$ ist, wurden noch die Umsetzungen mit den Cyanokomplexen des Cu^I und Au^I analog denen mit $AlMe_3$ durchgeführt. Obschon ein Unterschied in der Reaktionszeit (2 Tage) besteht, und sich möglicherweise zunächst lockere Addukte bilden, worauf eine teilweise Auflösung der Cyanokomplexe hinweist, unterliegen die Zentralatome beim Versuch, die Reaktion zu vervollständigen auch gegenüber $GaMe_3$ einer teilweisen Reduktion zum Metall.

3.2. Reaktion von $GaMe_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$

Die Reaktion von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit $GaMe_3$ wurde in Analogie zu der mit $AlMe_3$ durchgeführt, und zwar zunächst ebenfalls unter Verwendung eines reichlichen Ueberschusses an $GaMe_3$. In mehreren Versuchen zeigte sich jedoch, daß auch in diesem Falle keineswegs 6 Mole $GaMe_3$ von dem Fe- Komplex gebunden werden, was nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war. Es erfolgte eine Umsetzung nach Gleichung (3):

$$K_4[Fe(CN)_6] + 3\ GaMe_3 \rightarrow K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3] \quad (3)$$

3.2.1. Möβbauer- Spektrum von $K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$

An das Möβbauer Spektrum wurde wieder eine Lorentz-Kurve angepaβt (S.30); im übrigen wurden die gleichen Schritte zur Anfertigung und Auswertung des Möβbauer-Spektrums wie bei $K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$ unternommen. Wie aus Tab. 3 (S. 21) zu entnehmen ist, steht der Komplex mit $GaMe_3$ in der Reihenfolge steigender Isomerieverschiebung δ vor dem Komplex mit $AlMe_3$, was auch der Tatsache entsprechen kann, daβ hier nur drei Cyanogruppen Brückenfunktionen ausüben.

Eine Erklärung für die zunächst erstaunlich wirkende Reaktion von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit nur 3 Molekülen $GaMe_3$, läβt sich ebenfalls wie bei den vorherigen Verbindungen in einer Lewis- Säure/Lewis- Base- Betrachtung geben. Da $GaMe_3$ eine schwächere Lewis- Säure als $AlMe_3$ ist, und das Fe^{2+} offenbar auf einen bestimmten "Elektronenhaushalt" nur unter stärkeren Bedingungen verzichtet, läβt sich in diesem Fall lediglich ein 1:3 Addukt isolieren. Für eine derartige Verbindung existieren zwei Strukturmöglichkeiten: Die trans Konfiguration, bei der die drei $GaMe_3$ Moleküle an den Cyanogruppen entlang einer Kante des Oktaeders gebunden sind (C_{2v} Symmetrie) oder die cis Gruppierung, bei der die Eckpunkte einer Oktaederfläche besetzt sind, was zur Symmetrie C_{3v} führt.

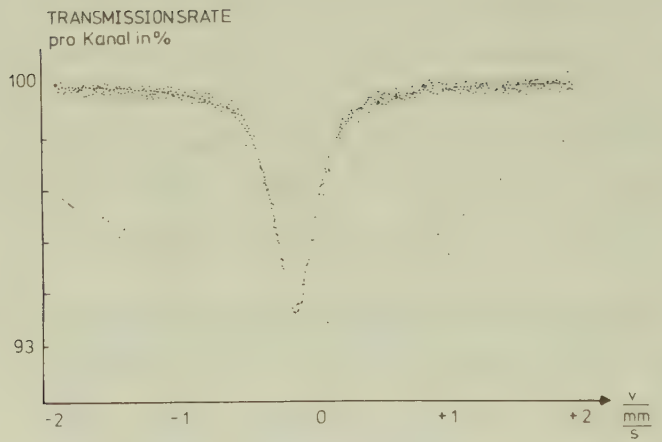


Abb. 8: Möβbauer-Spektrum des $K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$
(Zählrate als Funktion der Geschwindigkeit)

3.2.2. IR-und Raman-Spektrum von $K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$

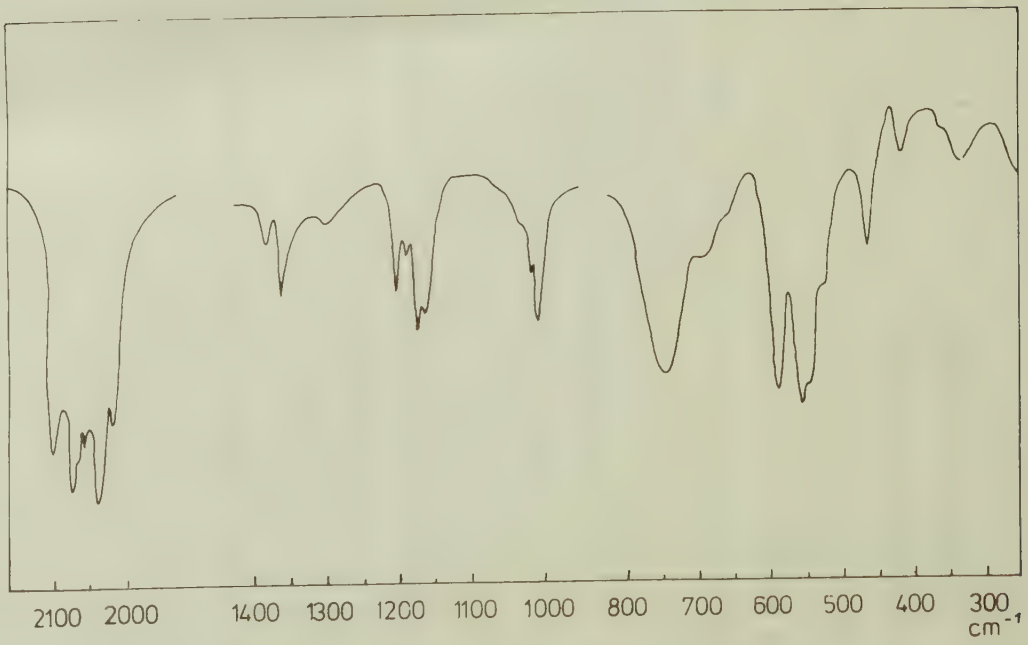
Eine Entscheidung, welche der beiden Punktgruppen zutrifft, läβt sich, da weder für C_{2v} noch C_{3v} Symmetrie Alternativverbot besteht, lediglich über die Anzahl cha-

rakteristischer Schwingungen z.B. der CN- Valenzschwingungen machen, da bei C_{3v} zweifach entartete Schwingungen auftreten. Für C_{2v} erwartet man, was nach dem Spektrum (S. 32) auch zutrifft, insgesamt 6 CN- Valenzschwingungsbanden, 4 der Schwingungsklasse A_1 und je eine der Schwingungsklassen B_1 und B_2. Damit ergibt sich ein bemerkenswerter Unterschied in den Spektren des mit der hohen Symmetrie D_{4h} vorliegenden Aluminiumkomplexes im Vergleich zu der offensichtlich niedrigen Symmetrie des nur dreifach koordinierten Galliumkomplexes.
Obwohl es problematisch ist, eine ins einzelne gehende Zuordnung vorzunehmen, soll folgender Vorschlag (Tab.5) gemacht werden: Er berücksichtigt die Erfahrung, wonach die CN- Valenzschwingungsfrequenz nach einer zweiten Addition (am N- Atom) eine kurzwellige Verschiebung erfährt. Im übrigen wird die Erfahrung berücksichtigt, daß polarisierte Schwingungen im Raman- Effekt, depolarisierte Schwingungen im IR- Effekt größere Intensität aufweisen.

Es wird der Zuordnungsvorschlag gemäß Tab. 5 gemacht, daß der Bereich zwischen ca. 500 und 600 cm^{-1} den ν FeC- und der zwischen 400 und 500 cm^{-1} den δ FeCN- Schwingungen vorbehalten bleibt. Die schwache Bande im IR bei 330 cm^{-1}, der eine starke im Raman bei 321 cm^{-1} entspricht, kann als ν GaCN- Schwingung zugeordnet werden.

Abb. 9: IR- Spektrum des $K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$

(Zusammengesetzt aus den Spektren in Nujol u. Hostaflon)



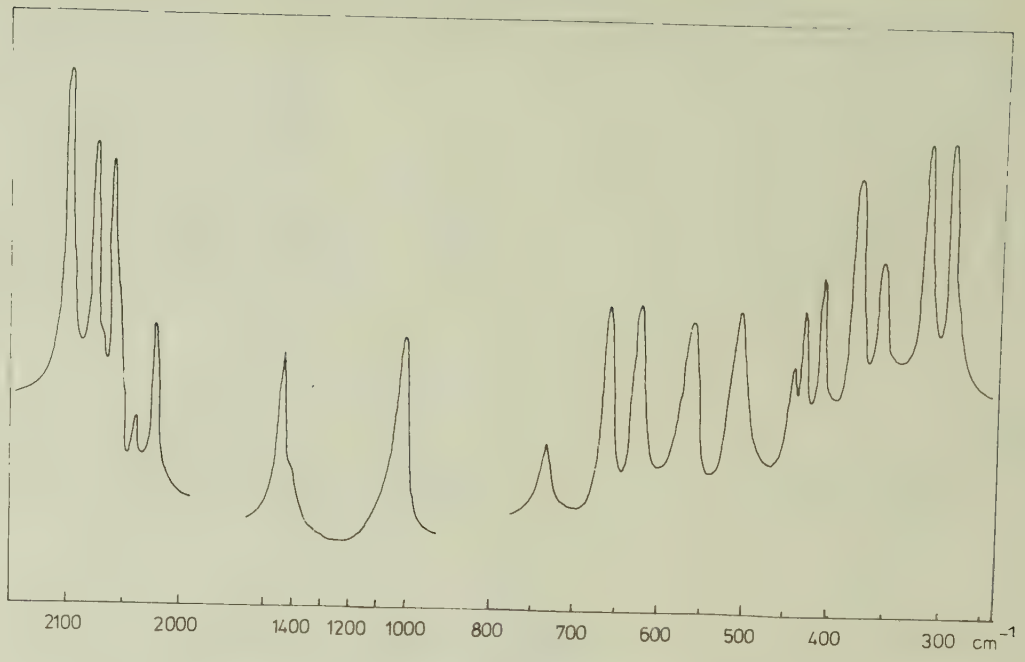


Abb. 10: Raman- Spektrum des $K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$

Tab. 5: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$

IR		Raman			
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	Zuordnung	
2102	st	2096	sst	ν CN(Ga)	(A_1)
2075	m	2071	m	$\nu_s(CN)_2(Ga_2)$	(A_1)
2070	Sch	2069	Sch	$\nu_{as}(CN)_2(Ga_2)$	
2060	s	2061	st	ν CN(Ga)	(A_1)
2040	st	2038	s	$\nu_{as}(CN)_2$	(B_2)
2021	s	2023	m	$\nu_s(CN)_2$	(A_1)
		1429	m	$\delta_{as}CH_3$	
		1423	Sch	δ_s CH_3	
1388	s				
1356	m				
1205	m				
1190	s				
1175	st				
1162	m				
1035	Sch				
1019	m				
1007	st	1005	m		
742	st	736	s	ρ CH_3	
690	Sch				
660	Sch	661	m		
		628	m	ν FeC	
585	st				
555	st	562	m	$\nu_{as}GaC_3$ evt.ν FeC	
545	Sch				
525	Sch	504	m	ν_sGaC_3	
460	m				
		439	m	δ FeCN	
		434	m		
415	s	412	m	δ FeC	
		381	st		
	356	356	m		
330	s	321	st	ν GaNC	
		296	st	δ CGaC	

3.3. Reaktion von $GaMe_3$ mit $K_2[Hg(CN)_4]$

In Anbetracht der Reaktion des Tetracyanozinkats mit $AlMe_3$, schien es interessant, eine ähnliche Reaktion mit dem homologen Reaktionspaar $K_2[Hg(CN)_4]$ und $GaMe_3$ zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde $K_2[Hg(CN)_4]$ im Molverhältnis 1:4 mit $GaMe_3$ unter Erwärmen auf 95°C während mehrerer Stunden zur Reaktion gebracht.

Aus den bisherigen Erfahrungen ist schon klar, daß kein 1:4 Addukt entstehen konnte. Es liegt wieder ein d^{10} Komplex vor, und zudem zeigt $GaMe_3$ schwächere Lewis-Säure- Eigenschaften als $AlMe_3$.

Auch in diesem Fall wird daher eine Austauschreaktion, wie zwischen $AlMe_3$ und dem Zinkcyanokomplex, bevorzugt. Jedoch entsteht hier, wie aus Gleichung (4) folgt, ein völlig anderes Reaktionsprodukt.

$$2\ GaMe_3 + K_2[Hg(CN)_4] \rightarrow 2\ K[GaMe_2(CN)_2] + HgMe_2 \quad (4)$$

$GaMe_3$ bildet mit einfachen ionischen Cyaniden Addukte im Molverhältnis 1:1 und 1:2[10]. Im vorliegenden Fall führt die Umsetzung mit $K_2[Hg(CN)_4]$ zu $K[GaMe_2(CN)_2]$, wobei vermutlich Me_2GaCN als Zwischenprodukt auftritt.

Die Tatsache, daß die Reaktion zwischen $GaMe_3$ und dem Eisencyanokomplex zu einem Addukt führte, bestätigt wiederum, daß der Grund für dieses unterschiedliche Verhal-

ten in dem elektronischen Aufbau des Zentralatoms des Cyanokomplexes zu suchen ist. $Hg(CN)_4^{2-}$ zählt zur Gruppe der d^{10} Systeme und damit ist hier wie vorher auch schon beim $Zn(CN)_4^{2-}$ eine Adduktbildung benachteiligt, wenngleich der Primärschritt der Reaktion (4) in einer Adduktbildung bestehen kann.

Im folgenden soll versucht werden, eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$ mit $AlMe_3$ einerseits und $K_2[Hg(CN)_4]$ mit $GaMe_3$ andererseits zu finden:

Da $Hg(CN)_4^{2-}$ stabiler als $Zn(CN)_4^{2-}$ ist, kann das unterschiedliche Reaktionsverhalten nicht auf die Komplexstabilität zurückgeführt werden, ebensowenig auf den Reaktionspartner Al- oder $GaMe_3$; denn der Versuch einer Umsetzung von $K_2[Hg(CN)_4]$ mit $AlMe_3$ deutet ebenfalls auf ein Reaktionsprodukt der Art, wie beim $GaMe_3$ hin. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß in beiden Fällen zunächst gleicher Reaktionsverlauf nach (5) erfolgt:

$$2\ XMe_3 + Y(CN)_4^{2-} \rightarrow YMe_2 + 2\ XMe_2CN + 2\ CN^- \qquad (5)$$

Für X = Al und Y = Zn, würde dann Zinkdimethyl, für X = Ga und Y = Hg, Quecksilberdimethyl entstehen. Ein Vergleich der Stabilitäten zeigt, daß $HgMe_2$ wesentlich reaktionsträger als $ZnMe_2$ ist. Deshalb reagiert wahrscheinlich das Zinkdimethyl mit der Dimethylaluminium- Cyanoverbindung

weiter zu dem oben beschriebenen Komplex, während das Quecksilberdimethyl keine weitere Reaktion mehr eingeht. Da Quecksilberdimethyl ebenfalls eine flüchtige Verbindung ist, läßt es sich bei der Umsetzung leicht mit dem überschüssigen $GaMe_3$ im HV abkondensieren.
Im nächsten Schritt entsteht dann aus $GaMe_2CN$ (was wahrscheinlich wie die entsprechenden Halogenide dimer vorliegt[22]) und KCN das $K[GaMe_2(CN)_2]$. Eine Molekulargewichtsbestimmung war infolge von Ermangelung eines geeigneten Lösungsmittels nicht möglich.

3.3.1. IR- Spektrum von $K[GaMe_2(CN)_2]$

Liegt $K[GaMe_2(CN)_2]$ tetraedrisch koordiniert vor, was ohne weiteres angenommen werden kann, so gehört das komplexe Anion zur Punktgruppe C_{2v}. In dieser sind außer den Schwingungen in A_2, die IR- inaktiv sind, alle anderen Schwingungen erlaubt (s.Tab. 6) und auch im Raman-Effekt zu fordern. Es wurde zwar ein Raman- Spektrum von $K[GaMe_2(CN)_2]$ aufgenommen, jedoch wird im folgenden wegen der schlechten Qualität des Spektrums nur das IR-Spektrum zugeordnet:
Die starke Bande bei 548 cm^{-1} im IR läßt sich im Einklang mit den Spektren anderer $GaMe_3$- Verbindungen[10,23] als $\nu_s GaC_2$- Schwingung zuordnen, die asymmetrische kann bei 585 cm^{-1} erkannt werden. Die den Ga(CN)- Valenzschwingungen zuzuordnenden Banden (Tab. 6) liegen demgegenüber deutlich langwelliger, 370 bzw. 350 cm^{-1}, was auf die

negative Ladung des Komplexes $[Me_2Ga(CN)_2]^-$ zurückgeführt werden kann. Im Vergleich zu $[Me_3GaCN]^-$, bei dem sich die negative Ladung nur auf einen CN- Liganden auswirkt und demgemäß die Ga-CN- Valenzschwingung noch langwelliger (325 cm^{-1}) angetroffen wird[10], ergibt sich somit eine plausible Relation.

3.4. Umsetzung von $AlMe_3$ mit $K_2[Hg(CN)_4]$

Aus den Versuchsergebnissen ist anzunehmen, daß die Reaktion zwischen $AlMe_3$ und $K_2[Hg(CN)_4]$ zu einem ähnlichen Ergebnis führt, wie die mit $GaMe_3$, nur mit einem Unterschied, daß $AlMe_3$ noch ein relativ starkes Reduktionsmittel ist und dadurch immer Quecksilber entsteht, welches sich wegen seines fein verteilten Zustandes nie ganz entfernen läßt.

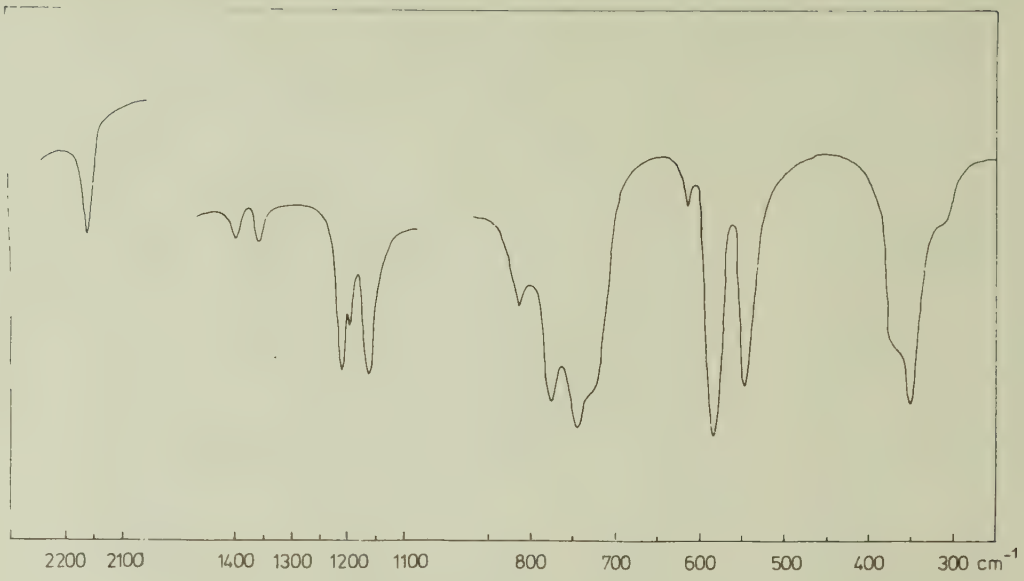


Abb.11: IR- Spektrum des $K[GaMe_2(CN)_2]$
(Zusammengesetzt aus den Spektren in Nujol u.Hostaflon)

Tab. 6: IR - SPEKTRUM von $K[GaMe_2(CN)_2]$

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
2940	m	ν CH_3
2160	m	ν CN
1610	m	
1390	s	δ CH_3
1355	s	
1210	s	
1195	m	
1170	m	
815	ss	ρ CH_3
775	m	
743	st	
725	Sch	
615	s	
585	sst	$\nu_{as}GaC_2$
548	st	ν_s GaC_2
370	Sch	ν_s $Ga(CN)_2$
350	st	$\nu_{as}Ga(CN)_2$
310	Sch	

4. Komplexe des $TlMe_3$

Obwohl die Pseudohalogenide des $AlMe_3$ und $GaMe_3$ alle und die des $InMe_3$ zum Teil bekannt sind, ist auf diesem Gebiet mit $TlMe_3$ bisher wenig untersucht worden.
Es schien daher angebracht, die Reihe fortzusetzen,wohl mit der Einschränkung, daß aufgrund der Stellung des Thalliums im Periodensystem hier nicht eine derartige Reaktionsvielfalt wie bei den höheren Homologen des Thalliums gegeben ist.
Zwei Gründe führen in der Chemie des $TlMe_3$ zu einem erheblichen Unterschied gegenüber $AlMe_3$ bzw. $GaMe_3$ und in abgeschwächtem Maße auch gegenüber $InMe_3$. Einmal nimmt die Lewis- Säure- Stärke vom Al- zum $TlMe_3$ schon erheblich ab,dies zeigt sich unter anderem in dem unterschiedlichen Assoziationsverhalten der Alkyle: $AlMe_3$ ist dimer[24], $GaMe_3$ ist monomer, $GaAet_3$ ist in Benzol und Cyclohexan dimer[25], $InMe_3$ ist in der Dampfphase monomer[26],im Kristall tetramer[27]. Für $TlMe_3$ findet sich hingegen sowohl im Kristall als auch in der Dampf- oder flüssigen Phase monomerer Molekularzustand[28], zum anderen zeigt Thallium in all seinen metallorganischen Verbindungen eine starke Neigung, Ionen wie z.B. R_2Tl^+ auszubilden.Dies ist auch der Grund, weshalb vom Tl^{III} hauptsächlich organische Verbindungen des eben genannten ionischen Typs

bekannt sind.

Für die Neigung der schwereren Elemente der III.Hauptgruppe (dies gilt auch für die Elemente der IV. Hauptgruppe), eher ionische als kovalente Bindungen einzugehen, werden von L.Pauling und C.A.Coulson zwei Gründe angegeben[29,30]:

1. Die Größe der Bindungsorbitale nimmt derart zu, daß die Bindungselektronen über einen größeren Orbit verteilt sind, woraus eine schlechtere Ueberlappung resultiert.
2. Die Zahl der Elektronen in inneren Schalen nimmt zu und damit auch die Wechselwirkung dieser Elektronen mit denen der anderen zu bindenden Atome.

Damit in Uebereinstimmung stehen die $\Delta H°$ Werte für die Promotionsenergien zum sp^2 Hybrid, sowie die $\Delta H°$ Werte zur Bildung von MX_3. Es zeigt sich eine deutliche Abnahme vom Al zum Tl hin[31]. So kennt man eine Vielfalt an Darstellungsmethoden für Al-, Ga- und $InMe_3$[10,32,33], wie z.B. aus den Metallen und Quecksilber dialkylen oder aus den Chloriden (MX_3) und Grignard Verbindungen. $TlMe_3$ läßt sich hingegen einwandfrei und in guter Ausbeute nur aus TlJ, MeLi und MeJ darstellen. Die Reaktion nimmt dabei den folgenden Verlauf (6)[34]:

$$\begin{aligned} TlJ \;+\; LiMe &\rightarrow TlMe \;+\; LiJ \\ 3\,TlMe &\rightarrow TlMe_3 \;+\; 2\,Tl \end{aligned} \qquad (6)$$

$$2\,Tl + MeJ \rightarrow TlMe + TlJ$$

$$TlMe + MeJ \rightarrow Me_2TlJ \qquad (6)$$

$$Me_2TlJ + LiMe \rightarrow TlMe_3 + LiJ$$

4.1. Reaktion von $TlMe_3$ mit Pseudohalogeniden

a) Reaktion mit Aziden

Zahlreiche Versuche wurden unternommen, die Al- und $GaMe_3$-analogen Azidokomplexe darzustellen[10,35]. Es wurden CsN_3, NMe_4N_3 und $N(tert\text{-}Bu)_4N_3$ zur Reaktion eingesetzt, also alles Azide mit großen Kationen. Doch aus keiner der Umsetzungen konnte das gewünschte Azid isoliert werden. Offenbar spielt hier die stabilisierende Wirkung eines großen Kations nur eine sehr untergeordnete Rolle, die Versuchsergebnisse zeigen, daß kein Angriff der schwachen Lewis- Säure $TlMe_3$ auf eines der Azide erfolgt. Das gleiche gilt für die Reaktionen von $TlMe_3$ mit SCN-Salzen. Auch hier konnte trotz einiger Variablen bei den Reaktionsbedingungen kein Thiocyanatokomplex des $TlMe_3$ isoliert werden. Offenbar muß beim Versuch, $TlMe_3$ weiter umzusetzen, die Ausbildung einer vierten kovalenten Bindung am Tl^{III} in den meisten Fällen zu einer recht instabilen Konstitution führen, so daß es häufiger zur Ionenbildung kommt.

4.2. Reaktion von $TlMe_3$ mit NMe_4CN

In einigen Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß die Reaktion eines Lösungsmittels bedarf. Kondensiert man $TlMe_3$ auf NMe_4CN ohne Lösungsmittel auf, so läßt sich selbst bei Erwärmen auf 80°C keinerlei Reaktion feststellen. Verwendet man ein Lösungsmittel, in diesem Fall Toluol (eigentlich nur ein Suspensionsmittel), so erhält man weiße schuppenartige Kristalle, die sehr lichtempfindlich sind. Entsprechend der Analyse wird das $NMe_4[TlMe_3CN]$ nach (7) als ein 1:1 Komplex gebildet:

$$TlMe_3 + NMe_4CN \rightarrow NMe_4[TlMe_3CN] \quad (7)$$

Bei sicher anzunehmender tetraedrischer Anordnung hat das TlC_3CN- Gerüst die Symmetrie der Punktgruppe C_{3v}. Aus der Lage der CN- Valenzschwingung bei 2100cm^{-1} läßt sich ebenfalls die oben gemachte Aussage erhärten, daß $NMe_4[TlMe_3CN]$ als 1:1 Addukt und nicht wie z.B. $NMe_4[Al_2Me_6CN]$ als 1:2 Addukt vorliegt[36]. Ist die Cyanogruppe sowohl über Kohlenstoff als auch über Stickstoff an Lewis- Säuren gebunden, so ist die CN- Valenzschwingung noch kurzwelliger verschoben ($NMe_4[Al_2Me_6CN]$ 2185cm^{-1} oder $NMe_4[Ga_2Me_6CN]$ 2157 cm^{-1}[10,36]). Weiterhin ist für ein 1:2 Addukt die Pseudo- Symmetrie D_{3h} zu erwarten[36] und damit ein teilweises Alternativverbot. Dies ist je-

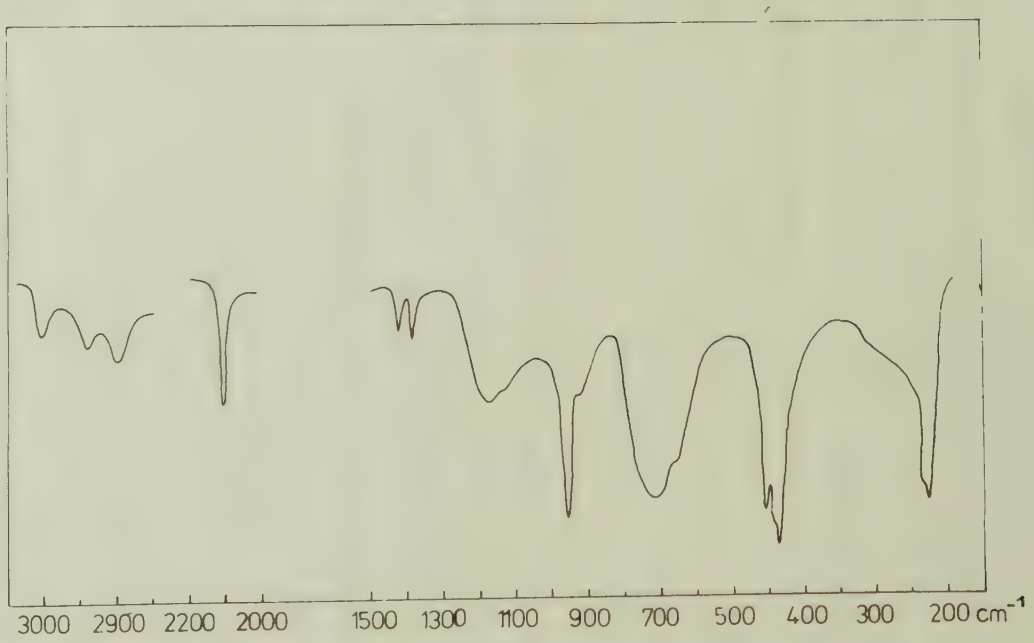
doch im Falle des $NMe_4[TlMe_3CN]$ bei Vergleich des IR- und Raman- Spektrums (S.46u.47) nicht angezeigt.

4.2.1. IR- und Raman- Spektrum von $NMe_4[TlMe_3CN]$

Von den insgesamt bei der Punktgruppe C_{3v} zu erwartenden 6 Schwingungen des Grundgerüsts C_3TlC', die sowohl im IR als auch im Raman auftreten müssen, können im vorliegenden Spektrum 4 beobachtet werden, die als $\nu_s TlC_3$ (442 cm^{-1}), $\nu_{as} TlC_3$ (435 cm^{-1}), δ CTlC (232 cm^{-1}) und ν TlC' (225 cm^{-1}) zugeordnet werden.
Weitere Zuordnungsvorschläge sind in Tab. 7 gegeben.
Die asymmetrische CH_3- Valenzschwingung wird im IR ganz, im Raman- Effekt teilweise vermißt (wenn vorhanden, sehr schwache Bande). Normalerweise sollten diese Schwingungen starke IR Banden hervorrufen. Es ist aber bereits bekannt, daß $AlMe_3$[13,37], $BeMe_2$[38] und $GaMe_3$[39] ebenfalls wenig oder keine Absorption in diesem Bereich in ihren Spektren zeigen. Jedoch konnte in keinem Fall bisher geklärt werden, warum dieses Phänomen auftritt.

Abb. 12: IR- Spektrum des $NMe_4[TlMe_3CN]$

(Zusammengesetzt aus den Spektren in Nujol und Hostaflon)



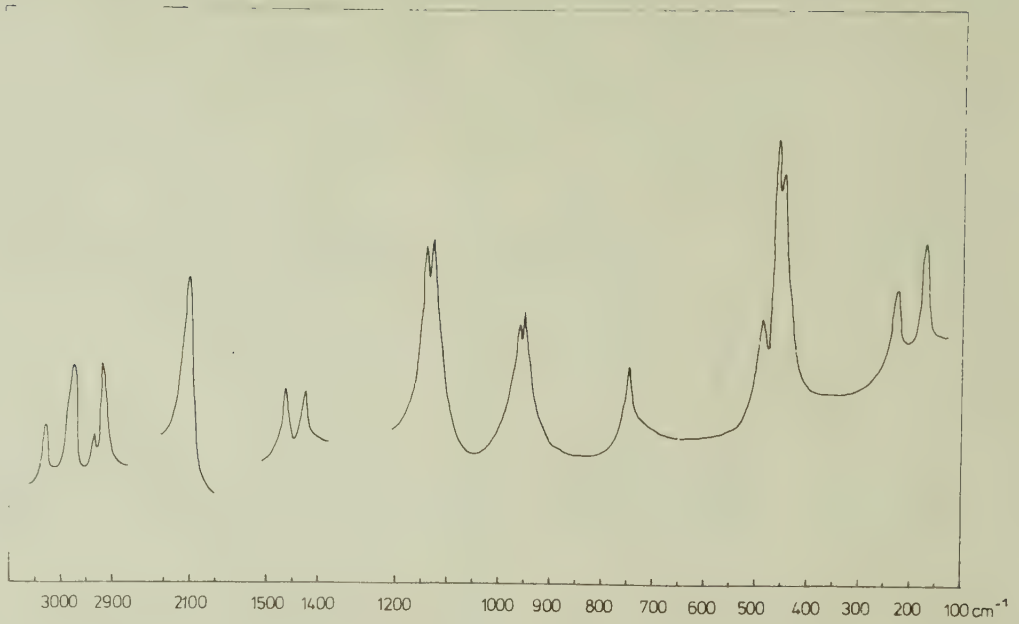


Abb. 13: Raman- Spektrum des $NMe_4[TlMe_3CN]$

Tab. 7: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $NMe_4[TlMe_3CN]$

IR cm^{-1}	IR Int.	Raman cm^{-1}	Raman Int.	Zuordnung
		3028	s	$\nu_s NMe_4^+$
3000	m			ν_{as} CH_3
		2973	st	
2940	m			ν CH_3
		2927	s	
2900	m	2918	st	
2100	m	2098	st	ν CN
		1460	s	
1410	s	1420	s	$\delta_{as}CH_3$
1380	s			$\delta_s CH_3$
1170	s,b			
1135	Sch	1135	st	
		1122	st	
950	st	948	m	$\nu_{as}NC_4$
		952	m	ν_s NC_4
922	Sch			$(2\delta NC_4)$
		748	m	
715	st,b			ρ CH_3
660	Sch			
		484	s	ν TlC
453	st	455	st	δ NC_4
422	Sch	447	st	$\nu_s TlC_3$
435	st			$\nu_{as}TlC_3$
232	Sch			δ CTlC
225	st	225	s	ν TlC'
		170	m	δ CTlC'

4.3. Reaktion von $TlMe_3$ mit NMe_4F

Kondensiert man $TlMe_3$, suspendiert in Toluol, auf NMe_4F im Molverhältnis 1:2,5 und erwärmt das Reaktionsgemisch auf 70°C, so erhält man weiße Nadeln, die ebenfalls stark lichtempfindlich sind und mit Hilfe der Analyse und der Spektren als $NMe_4[(Me_3Tl)_2F]$ identifiziert werden können.

Das Anion $(Me_3Tl)_2F^-$ kann in den folgenden Formen vorliegen: Tl-F-Tl liegen auf einer Achse und jeweils drei CH_3- Gruppen stehen an je einem Thallium eclipsed zueinander. Die andere Möglichkeit ist die staggered Anordnung der CH_3- Gruppen. Im ersten Fall zeigt das Molekül D_{3h}-, im zweiten D_{3d}- Symmetrie.

Kristallstrukturuntersuchungen am $KF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$[40] haben bewiesen, daß eine gestreckte Bindung zwischen Al, F und Al vorliegt.

4.3.1. IR- und Raman- Spektrum von $NMe_4[(Me_3Tl)_2F]$

Während für D_{3d} Symmetrie streng Alternativverbot gilt, besteht dieses nur teilweise für D_{3h} Symmetrie - 4 Schwingungen der Klasse E' sind sowohl IR- als auch Raman- aktiv - im IR- und Raman- Spektrum (S.50u.51)treten tatsächlich jeweils 4 Banden mit praktisch gleicher Wellenzahl auf. Somit kann eine eclipsed Stellung der CH_3-Gruppen angenommen werden. Des Weiteren müssen bei Zugrundelegung der D_{3h} Symmetrie diese 4 Schwingungen solche der

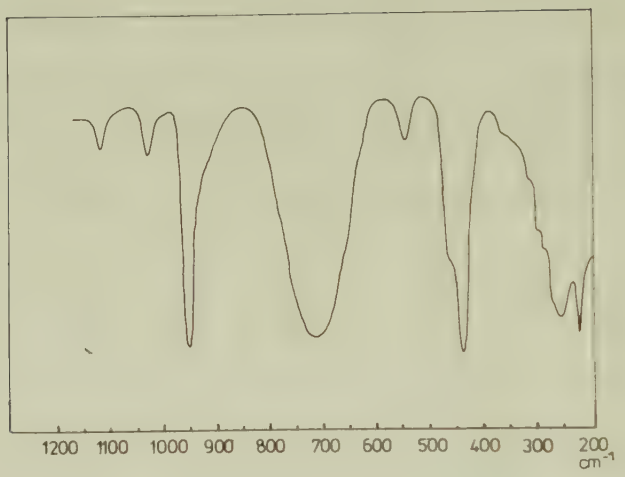


Abb. 14: IR- Spektrum des $NMe_4[(Me_3Tl)_2F]$

Klasse E' sein.

Die starke Bande im IR- Spektrum bei 438 cm^{-1} deutet auf eine Valenzschwingung mit großer Dipolmomentsänderung hin, was ganz entsprechend einen geringen Raman- Effekt zur Folge haben muß. Im Raman- Spektrum tritt bei 438cm^{-1} nur eine Schulter auf. Damit läßt sich diese Bande als $\nu_{as}TlC_3$ zuordnen.

Da ν_sTlC_3 eine Schwingung der Klasse A' und bei D_{3h} Symmetrie IR- inaktiv ist, kann die Schulter im Raman bei 443 cm^{-1} als solche zugeordnet werden.

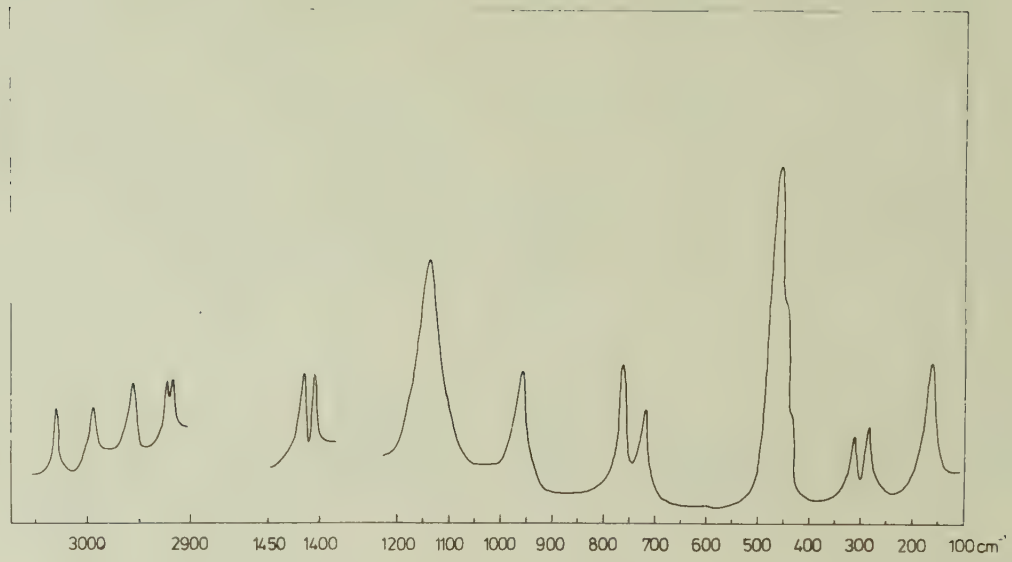


Abb. 15: Raman- Spektrum des $NMe_4[(Me_3Tl)_2F]$

Tab. 8: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $NMe_4[(Me_3Tl)_2F]$

IR		Raman		
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
		3030	ss	$\nu_s NMe_4^+$
		2995	s	ν CH_3
		2955	s	
		2925	s	
		2918	s	
		1415	s	$\delta_s CH_3$
		1405	s	
		1135	st	
1115	s			
1025	m			
950	sst	965	m	$\nu_{as} NC_4$
		760	m	ν_s NC_4
722	sst,b	717	s	ρ CH_3
540	s			
455	Sch	455	sst	δ NC_4
448	Sch	447	Sch	(E')
		443	Sch	$\nu_s TlC_3$ (A')
438	st	438	Sch	$\nu_{as} TlC_3$(E')
308	Sch	310	s	(E')
294	Sch			
285	Sch	284	s	(E')
250	st,b			ν Tl-F
220	st			$\delta_{as} TlC_3$
		163	m	δ_s TlC_3

Die Bande bei 250 cm^{-1} im IR- Spektrum kann als ν Tl-F angesehen werden.

III EXPERIMENTELLER TEIL

5. Allgemeines

Alle im folgenden Teil beschriebenen Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem und von Sauerstoff befreitem Stickstoff, sowie in ausgeheizten Glasgeräten vorgenommen. Die IR- Spektren wurden mit dem Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modelle 457 und 225 aufgenommen. Zu diesem Zweck wurden die Substanzen in Nujol oder Hostaflon verrieben und in kapillarer Schicht zwischen CsJ Platten gebracht.

Die Raman- Spektren wurden mit dem Gerät der Firma Coderg (PH 1) unter Verwendung von Kapillarröhrchen aufgenommen. Als Erregerlinien dienten sowohl die 6328 Å-Linie eines He/Ne- als auch die 5322 und 5145 Å - Linien eines Ar blau und Ar grün Gaslasers der Firma Spectra Physics.

6. Darstellung der Ausgangsverbindungen

6.1. Cyanokomplexe des Au^{I}, Ag^{I}, Cu^{I}, Hg^{II}, Zn^{II}, Fe^{III} Fe^{II}

a) $K[Au(CN)_2]$[40]

Auf dem Dampfbad werden 10 g Feingold mit 50 ml Königswasser (36 ml konz. HCl und 16 ml HNO_3 der Dichte 1,33) behandelt. Nach etwa 2 Std. hat sich das metallische Gold aufgelöst und man fällt mit überschüssigem Ammoniak "Knallgold" aus. Anschließend muß bis zum Verschwinden der Cl^-- Reaktion gewaschen werden. Den gelben Niederschlag löst man noch in feuchtem Zustand in einem geringen Ueberschuß KCN- Lösung auf, dampft auf dem Wasserbad ein und läßt über Nacht auskristallisieren. Die weißen Kristalle werden aus siedendem Wasser umkristallisiert. Abschließend wird im HV getrocknet.
Ausbeute: 5,85 g $K[Au(CN)_2]$ = 80 %

b) $K[Ag(CN)_2]$[40]

25 g $AgNO_3$ (0,15 Mol) werden in der gerade benötigten Menge kalten Wassers aufgelöst (gesättigte Lösung) und mit 18 ml einer 50% tigen wässrigen KCN- Lösung AgCN ausgefällt. Der Niederschlag wird sofort abgenutscht, darauf mit NH_3 erwärmt und erneut filtriert. Er wird noch ein weiteres Mal in der gleichen Weise behandelt und anschließend in einem geringen Ueberschuß KCN- Lösung gelöst. Nach Eindampfen der Lösung wird ein weißes

kristallines Produkt erhalten.

c) $K[Cu(CN)_2]$

Es wurde käufliches $K[Cu(CN)_2]$ der Firma E. Merck Darmstadt verwendet.

d) $K_2[Hg(CN)_4]$ Firma E. Merck, Darmstadt

e) $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$

Man löst zuvor im HV bei 60°C getrocknetes $Zn(CN)_2$ in der äquivalenten Menge ammoniakalischer NMe_4CN-Lösung bei Zimmertemperatur und rührt noch 15 Min. Nach dem Einengen der Lösung scheiden sich weiße Kristalle ab, die anschließend mit 96%tigem Aethanol gewaschen und 2 Std. im HV bei 50- 60°C getrocknet werden.

f u.g) $K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$

Es wurden die käuflichen, 3 Mole Wasser enthaltenden Substanzen der Firma E. Merck, Darmstadt verwendet und vor jeder Reaktion 6 Std. im HV bei 70°C getrocknet.

6.2. LiMe

8 g Li (1,2 Mol) wurden in Aether suspendiert und mit 40,5 ml MeJ (0,6 Mol) versetzt. Der Gehalt der ätherischen Lösung an LiMe wurde durch Titration mit 0,1 n H_2SO_4 bestimmt.

6.3. $TlMe_3$[28]

Eine Suspension von 24,0 g (0,073 Mol) trockenem, gepulvertem TlJ in 25 ml Aether, der 11,3 g MeJ (0,080 Mol = 10% Ueberschuß) enthält, wird unter N_2- Atmosphäre bei Zimmertemperatur gerührt, während 0,15 Mol

LiMe in 110 ml Aether zugetropft werden. Bei jeder Zugabe von LiMe tritt eine Schwarzfärbung auf, die aber bald wieder verschwindet. Gegen Ende der Reaktion hellt sich die Lösung nur noch langsam auf, bis sie dann schwarz bleibt. Nach 1 bis 2 Std. Stehen wird die ätherische Lösung hellbraun bis gelb. Anschließend wird das entstandene $TlMe_3$ mit dem Aether von den übrigen Reaktionspartnern im HV bei 110°C (Oelbadtemperatur) getrennt und dann der Aether bei 12- 15 Torr und Zimmertemperatur abgesaugt.

Zurück bleibt ein weißes, leicht zerfließliches Produkt, das durch nochmaliges Destillieren im HV gereinigt wird.

6.4. NMe_4SCN[42]

Auf 7,3 g CH_3SCN(0,1 Mol) werden 15- 20 g Trimethylamin über eine NaOH- Säule aufkondensiert. Dann wird das Reaktionsgemisch bis dicht unter den Siedepunkt des NMe_3 erwärmt, der Kolben fest verschlossen und 1-2 Tage lang stehen gelassen. Anschließend wird der Kolben vorsichtig geöffnet,und unumgesetztes NMe_3 abgeblasen. Die zurückbleibenden Kristalle werden mehrfach mit Aether gewaschen und aus Aethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,3 g = 55%

6.5. NMe_4CN[36]

a) NMe_4OH

20 g $AgNO_3$ (0,116 Mol) werden tropfenweise mit 50 ml

KOH (6,4 g in 50 ml H_2O) versetzt. Der braune Niederschlag wird abgenutscht und mehrere Male mit H_2O gewaschen. Anschließend wird das braune Ag_2O mit etwas Wasser aufgeschlämmt und tropfenweise mit NMe_4J (23,3g= 0,116 Mol) versetzt und über Nacht gerührt.
Der entstandene gelbe AgJ Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und das Filtrat auf ca. 150 ml eingeengt.

b) HCN[43]

Zu einer Lösung von 50 g H_2SO_4 konz. und 1,5 g $FeSO_4$ in 30 ml H_2O werden bei 80°C tropfenweise 65 g KCN in 70 ml H_2O hinzugefügt. Die entstehende HCN wird über einen Liebig- Kühler aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert und ohne weitere Isolierung direkt in die wässrige Lösung des NMe_4OH eingeleitet.
Man leitet HCN bis zur leichten Braunfärbung des Reaktionsgemisches ein, dann muß sofort bei Zimmertemperatur im HV eingeengt werden bis fast zur Trockene. Anschließend wird mehrere Male mit wenig trockenem Aethanol aufgeschlämmt und wieder eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus i-Propanol und dem Nachfällen mit Aether, werden weiße,wasserfreie Blättchen vom Schmelzpunkt 236°C (unter Zersetzung) erhalten.
Ausbeute: 40- 50%

6.6. Azide

a) NMe_4N_3

Zu einer Lösung von 1,5 g NaN_3 (0,023 Mol) in 50 ml

H_2O wird langsam unter Rühren eine Lösung von 4,03 g (0,0234 Mol) $AgNO_3$ in der gleichen Menge H_2O zugegeben. Man läßt absitzen und dekantiert mehrere Male mit Portionen von 100 ml H_2O. Anschließend wird noch je 3- 4 Mal mit 100 ml 96%tigem - und zum Schluß mit abs. Aethanol aufgeschlämmt und dekantiert. Beim letzten Mal gießt man nicht mehr ab.

Die so erhaltene Suspension von AgN_3 wird möglichst unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Aufschlämmung von 4,2 g NMe_4J (0,021 Mol) in 100 ml abs. Aethanol versetzt und über Nacht in einem geschlossenen Kolben heftig gerührt. Nach dem Abfritten des AgJ unter N_2 wird die Lösung im HV bis zur Trockene eingeengt und ein weißes, kristallines Pulver erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus i-Propanol in 88%tiger Ausbeute (2,14 g) als hygroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 255°C anfällt.

b) $(tert\text{-}Bu)_4NN_3$

Zunächst wieder Darstellung von AgN_3 wie unter a).

Dann gibt man zu AgN_3 die entsprechende Menge $(tert\text{-}Bu)_4NJ$ unter Rühren langsam hinzu. Weiter wird wie unter a) beim NMe_4N_3 verfahren.

Da sich das Produkt aus i-Propanol nicht umkristallisieren läßt, es entsteht ein Oel, wurde es in Aceton gelöst und mit Aether weiße Kristalle ausgefällt.

7. Darstellung der Komplexe und Analysen

7.1. Umsetzungen der Cyanokomplexe des Cu^I, Ag^I und Au^I mit Al- und $GaMe_3$

In allen Fällen wurden jeweils die Cyanokomplexe zuvor im HV bei 70°C getrocknet und die Umsetzungen im Molverhältnis 1 (Cyanokomplex zu 2 (Al- oder $GaMe_3$) bzw. 1:4 durchgeführt. Schon bei Zimmertemperatur traten im Falle des $K[Ag(CN)_2]$, $K[Au(CN)_2]$ und $K[Cu(CN)_2]$ sofort bei Berührung der Reaktionspartner Verfärbungen auf, die sich im weiteren Verlauf der Reaktionszeit bis ins Schwarz- Braune vertieften (Ausfällung der Metalle).

7.2. $AlMe_3$ mit $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$

Nachdem einige Vorversuche gezeigt hatten, daß die Reaktion ohne Lösungsmittel besser verläuft, wurde bei den weiteren Umsetzungen auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet. Ebenfalls hatten die Vorversuche gezeigt, daß ein größerer Ueberschuß an $AlMe_3$ die Ausbeuten erhöht.

1,040 g $(NMe_4[Zn(CN)_4]$ wurden vorgelegt und ein Ueberschuß an $AlMe_3$ (3 g) aufkondensiert. Erst unter Erwärmen auf 50°C trat eine Auflösung ein. Das Reaktionsgemisch wurde noch 4 Std. lang unter Rühren bei dieser Temperatur gehalten.

Nach Abkondensieren des $AlMe_3$- Ueberschusses entsteht eine gallertartige Masse und es finden sich weiße Kri-

stalle an kälteren Gefäßwandungen . Anschließend wird bei genau 75°C im HV sublimiert. Es werden weiße Kristalle vom Fp 83- 84°C erhalten, die in Benzol und Toluol mäßig löslich sind.

Ausbeute: 340 mg = 39,5%

Tab. 9

Element	gef. in %	ber. für MG:261,34 in %
C	37,04	36,81
H	6,74	6,90
N	11,05	10,73
Zn	22,4	25,02
Al	18,5	20,65

7.3. $AlMe_3$ mit $Zn(CN)_2$

0,879 g $Zn(CN)_2$ (0,0067 Mol) wurden bei 60°C im HV getrocknet und im Ueberschuß mit $AlMe_3$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 2Std. bei Zimmertemperatur, dann bei 50 und 80°C gerührt. Schon aus den Gewichtsverhältnissen läßt sich nach Trocknung des Reaktionsgemisches ablesen, daß keine Reaktion eingetreten ist. Man erhält nach intensiver Trocknung die $\approx$ 0,9 g $Zn(CN)_2$ zurück.

7.4. $AlMe_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$

0,485 g $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,0013 Mol) wurden nach 6 stündigem Trocknen im HV bei 70°C zur Reaktion eingesetzt und ein großer Ueberschuß an $AlMe_3$ aufkondensiert. Bei einem Molverhältnis von 1 (Cyanokomplex) zu 6 ($AlMe_3$) müßten 0,0078 Mol (0,56 g) $AlMe_3$ zur Reaktion kommen. Es wurde das Doppelte an $AlMe_3$ also 1,12 g eingesetzt. 2 Tage wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 60°C gehalten, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Nach dem Abkondensieren des $AlMe_3$- Ueberschusses und nach intensiver Trocknung verbleiben 0,368 g (0,0051 Mol) $AlMe_3$. Es werden weiße Kristalle vom Fp 210°C erhalten (bei 230°C tritt bereits teilweise Zersetzung ein), die in vielen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Aether u.ä. unlöslich sind.

Ausbeute : 0,85 g ~100%

Tab. 10

Element	gef. in %	ber. in %
C	29,79	32,90
H	5,31	5,48
N	12,14	12,95
Fe	8,25	8,51
Al	15,81	16,39

7.5. $AlMe_3$ mit $K_3[Fe(CN)_6]$

$K_3[Fe(CN)_6]$ wurde ebenfalls im HV bei 70°C 6 Std. getrocknet. Von der so behandelten Substanz wurden 1,02g (0,0031 Mol) zur Reaktion eingesetzt. Bei einem Umsetzungsverhältnis von 1:6 benötigt man somit 1,31 g (0,0186 Mol) $AlMe_3$.

Da wieder ohne Lösungsmittel gearbeitet werden soll, wird ein Ueberschuß an $AlMe_3$ (2,5 g) aufkondensiert. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches entsteht eine gelb- rote Suspension, die zunächst 12 Std. im HV bei Zimmertemperatur, anschließend wegen der Existenz von größeren Kristallklumpen noch bei 50°C 5 Std. gerührt wird.

Nach Abkondensieren des $AlMe_3$- Ueberschusses und Trocknung der Substanz im HV bei 40°C zeigen Gewichtskontrolle, Farbe (kräftig gelb) und IR- Spektrum, daß das $K_3[Fe(CN)_6]$ unverändert geblieben ist.

7.6. $AlMe_3$ mit $K_2[Hg(CN)_4]$

In mehreren Versuchen wurden 1,175 g $K_2[Hg(CN)_4]$ (0,003 Mol) fein zerrieben und im Ueberschuß mit $AlMe_3$ (1,2g, bei einem Reaktionsverhältnis von 1:4 müßten 0,012 Mol= 0,864 g $AlMe_3$ verbraucht werden) versetzt. Unter Rühren und zeitweiligem Erhitzen auf 60°C wurde das Reaktionsgemisch 2 Tage belassen. In allen Fällen trat eine teilweise Quecksilberausscheidung ein. Infolge des feinverteilten Zustandes des Hg und der Schwerlöslichkeit des Produktes, konnte eine Aufarbeitung bzw. Analyse nicht vorgenommen werden.

7.7. $GaMe_3$ mit $K_2[Zn(CN)_4]$

0,266 g des zuvor im HV bei 70°C getrockneten $K_2[Zn(CN)_4]$ (0,0011 Mol) wurden eingewogen und ein kleiner Ueberschuß der vierfachen Molmenge an $GaMe_3$ (0,5 g = 0,0044 Mol) aufkondensiert. Anschließend wurde zunächst 6 Std. ohne Erwärmen gerührt, dann noch 3Std. unter Erwärmen auf 80°C. Es zeigte sich keinerlei Reaktion.

7.8. $GaMe_3$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$

1,045 g $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,0028 Mol) wurden nach vorheriger Trocknung im HV bei 60°C zur Reaktion eingesetzt. Im Falle einer 1:6 Adduktbildung würden 1,93 g $GaMe_3$ (0,0168 Mol) benötigt. Auch bei dieser Reaktion wurde wieder ein Ueberschuß an $GaMe_3$ (3,22 g) aufkondensiert, um die Zugabe eines Lösungsmittels zu vermeiden. Dann wurde das Reaktionsgemisch mehrere Std. zunächst auf 60°C anschließend noch 2Std. auf 75°C erhitzt. Nach Abkondensieren des $GaMe_3$- Ueberschusses und Trocknen der weißen, pulvrigen Substanz im HV bei Zimmertemperatur verbleiben 0,934 g $GaMe_3$.

Aubeute:1,979 g

Tab. 11

Element	gef. in %	ber. für MG: 712,35 in %
C	32,11	24,69
H	3,16	3,68
N	11,72	11,78

noch Tab. 11

Fe	7,69	7,83
Ga	27,75	29,36

7.9. $GaMe_3$ mit $K_2[Hg(CN)_4]$

0,599 g zuvor bei 70°C im HV getrocknetes $K_2[Hg(CN)_4]$ (0,0016 Mol) wurden zur Reaktion eingesetzt und ein Ueberschuß an $GaMe_3$ (1,4 g = 0,012 Mol) aufkondensiert. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches entsteht eine Suspension. Anschließend wurde im HV zunächst 12 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Hierbei entsteht eine weiße gipsartige Masse. Dann wurde noch 4 Std. bei Normaldruck unter Rückfluß auf 95°C erwärmt. Nach dem Abkondensieren des überschüssigen $GaMe_3$ und anschließender Trocknung im HV bei 50°C entsteht ein weißes, kristallines Produkt, welches sich bei 217°C zersetzt. Die Verbindung ist mäßig löslich CCl_4 und gut löslich in THF

Tab. 12

Element	gef. in %	ber. für MG: 190,7 in %
C	25,74	25,17
N	14,16	14,68
H	3,85	3,14
Ga	37,45	36,55
K	20,84	20,45

7.10. $TlMe_3$ mit $K_2[Zn(CN)_4]$ und $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$

0,5 g trockenes $K_2[Zn(CN)_4]$ (0,002 Mol) wurden in 20 ml Benzol suspendiert und mit der vierfachen Menge $TlMe_3$ (2 g = 0,008 Mol) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 24 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. 5 weitere Std. wurde dann noch auf 90°C erwärmt. Nach dem Aufarbeiten bleibt ein weißes Pulver zurück, dessen Spektrum keinen Hinweis auf ein Addukt liefert.

Eine weitere Umsetzung unter Verwendung eines Ueberschusses an $TlMe_3$ als Ersatz für ein Lösungsmittel wurde vorgenommen, ebenso wurde $(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$ wegen des größeren Kations anstelle von $K_2[Zn(CN)_4]$ eingesetzt und die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Es konnte keine Reaktion bemerkt werden.

7.11. $TlMe_3$ mit NMe_4SCN

Vorgelegt wurden 0,264 g NMe_4SCN (0,002 Mol) und zunächst 1,164 g $TlMe_3$ (0,0046 Mol) aufkondensiert. Darauf wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum auf 60°C erwärmt. Es trat keine Auflösung des NMe_4SCN ein. Nach Abkondensieren des $TlMe_3$- Ueberschusses und anschließender Trocknung verblieben nurmehr Spuren an $TlMe_3$. Die Rhodanid Analyse (gefällt als AgSCN) ergab 56% SCN^-. Für einen 1:1 Komplex würde man 15,1 %SCN^- erwarten.

Der Versuch wurde noch mehrere Male unter Abänderung der Reaktionsbedingungen wiederholt (z.B. mit Toluol als Lösungsmittel und Kochen am Rückfluß). In keinem der Fälle konnte jedoch eine Reaktion erzielt werden.

7.12. $TlMe_3$ mit Aziden

a) CsN_3

0,32 g CsN_3 (0,0019 Mol) wurden nach vorheriger Trocknung im HV eingewogen und in 30 ml Toluol suspendiert. Anschließend wurden 0,481 g $TlMe_3$ (0,0019 Mol) aufkondensiert. Bei leichtem Erwärmen tritt keine Reaktion ein. Auch nach 10 Std. Rühren bei 100°C und anschließender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zeigen Gewicht sowie IR- Spektrum kein Reaktionsprodukt an.

b) NMe_4N_3

Es wurden 0,232 g NMe_4N_3 (0,002 Mol) eingewogen und ein Ueberschuß an $TlMe_3$ (1 g = 0,004 Mol) aufkondensiert. Anschließend wurde noch 3 Std. auf 90°C unter Rühren erhitzt. Nach intensiver Trocknung bis zur Gewichtskonstanz entsprach das Endgewicht des Reaktionsgemisches genau dem der NMe_4N_3 Einwaage.

Dieser Versuch wurde noch in Lösungsmitteln wie Toluol, Aether und Dichloraethan durchgeführt. In keinem Fall konnte das gewünschte Produkt isoliert werden.

c) $(tert.\text{-}Bu)_4NN_3$

0,14 g $(ter\text{-}Bu)_4NN_3$ (0,0005 Mol) wurden vorgelegt und $TlMe_3$ im Ueberschuß aufkondensiert (0,5 g = 0,002 Mol). Beim Auftauen des Reaktionsgemisches entstand ein Oel.

Anschließend wurde noch 24 Std. unter Rühren auf 50°C erhitzt (tert.-Bu_4NN_3 zersetzt sich bei 80°C).
Auch nach dem Abkondensieren des überschüssigen $TlMe_3$ bleibt ein Oel zurück, dessen Spektrum keinerlei Veränderungen gegenüber dem der Ausgangssubstanz zeigt.

7.13. $TlMe_3$ mit NMe_4CN

0,5 g NMe_4CN (0,005 Mol) zuvor im HV bei 90°C getrocknet, wurden vorgelegt und 1,245 g $TlMe_3$ (0,005 Mol) aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80°C erwärmt, es zeigte sich keinerlei Reaktion.
Im zweiten Versuch wurden 0,56 g NMe_4CN (0,0054 Mol), in 30 ml Toluol suspendiert, vorgelegt und 1,346 g $TlMe_3$ (0,0054 Mol) aufkondensiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 80°C erwärmt.
Beim Erwärmen der Suspension bilden sich zwei flüssige Phasen aus. Die untere etwas oelige Phase wird beim Erkalten fest und läßt sich so von der oberen noch flüssigen leicht trennen.
Anschließend wird 2 Std. im HV getrocknet. Man erhält weiße, schuppenartige Kristalle vom Fp 95°C, die in Toluol wenig, in Nitrobenzol recht gut löslich sind.
Ausbeute: 0,95 g = 50%

Tab. 13

Element	gef. in %	ber. in %
C	27,41	27,51

noch Tabelle 13

N	8,72	8,02
H	6,00	6,02

7.14. $TlMe_3$ mit NMe_4F

Zunächst wurde NMe_4F im HV genau bei 175°C 3 Std. getrocknet. Dann wurden von der so behandelten Substanz 0,186 g (0,002 Mol) eingewogen und ein Ueberschuß an $TlMe_3$ (0,9 g = 0,0036 Mol) aufkondensiert. Anschließend wurde noch 2 Std. auf 70°C erhitzt. Nach Abkondensieren des überschüssigen $TlMe_3$ wurde das Produkt aus Toluol umkristallisiert. Beim Versuch, die Substanz im HV zu trocknen, wurde sie schwarz.

In einem zweiten Versuch wurden 0,248 g NMe_4F (0,0026 Mol) in 21,7 g Toluol suspendiert, mit einem Ueberschuß an $TlMe_3$ (2,45 g = 0,009 Mol) versetzt.

Bei Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 75 °C tritt Auflösung ein. (Die Reaktion wurde unter Lichtausschluß durchgeführt.) Beim langsamen Abkühlen fallen sehr feine weiße Nadeln aus. Nach vollständiger Ausfällung des Reaktionsproduktes wird der Niederschlag vom Toluol unter N_2 abgefrittet und das weiße Produkt im HV bei 50°C getrocknet.

Es werden weiße Kristalle vom Fp 103°C (bei 103°C beginnt auch die Zersetzung) erhalten, die in Toluol unter Erwärmen löslich sind.

Ausbeute: 1,309 g = 85 %

Tab. 14:

Element	gef. in %	ber. in %
C	19,60	20,27
H	5,36	5,10
N	2,42	2,36
F	2,87	3,21

IV ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen von Cyanokomplexen der Uebergangsmetalle Fe^{II} und Fe^{III} sowie der Ib und IIb Metalle Cu^{I}, Ag^{I}, Au^{I}, Zn^{II} und Hg^{II} mit den Metallalkylen Al- und $GaMe_3$ beschrieben. Die bei den Reaktionen von $AlMe_3$ und $GaMe_3$ mit den oben erwähnten Cyanokomplexen entstandenen Verbindungen wurden IR- und Raman- spektroskopisch untersucht, in einzelnen Fällen wurden noch Mößbauer- Massen- und NMR- Spektren aufgenommen und ausgewertet.
Die folgenden Komplexe konnten isoliert werden:

$[(AlMe_3)_2Zn(CN)_2]_2$

$K_4[Fe(CNAlMe_3)_4(CN)_2]$

$K_4[Fe(CNGaMe_3)_3(CN)_3]$

$K[GaMe_2(CN)_2]$

Tab. 15

Cyanokomplex	$AlMe_3$	$GaMe_3$
$K[Cu(CN)_2]$	-	-
$K[Ag(CN)_2]$	-	-
$K[Au(CN)_2]$	-	-
$(NMe_4)_2[Zn(CN)_4]$	+	-
$K_4[Fe(CN)_6]$	+	+
$K_3[Fe(CN)_6]$	-	-
$K_2[Hg(CN)_4]$	?	+

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Chemie des Tl^{III} und zwar speziell mit den Reaktionen des $TlMe_3$ mit einigen Pseudohalogeniden und dem Halogenid F^-.

Zu diesem Zweck wurden die Azide CsN_3, NMe_4N_3 und $(tert\text{-}Bu)_4NN_3$ sowie NMe_4SCN, NMe_4CN und NMe_4F mit $TlMe_3$ in mehreren Versuchen zur Reaktion gebracht.

Lediglich die Umsetzungen von $TlMe_3$ mit NMe_4CN und NMe_4F führten zu definierten Verbindungen.

Mit NMe_4CN entsteht das 1:1 Addukt $NMe_4[TlMe_3CN]$ und mit NMe_4F das 1:2 Addukt $NMe_4[(TlMe_3)_2F]$.

V LITERATUR

1) D.F.Shriver, J.Am.Chem.Soc. 85 1405 1963

2) G.Nadler, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1973

3) R.L.Mc Cllough, L.H.Jones und G.A.Crosby, Spectrochim. Acta, 16 424 1960

4) J.Nakagawa u. T.Shimanouchi, Spectrochim. Acta 18 101 1962

5) R.S.Nyholm, Proc.Chem.Soc. 280 1961

6) W.Griffith, Quart.Rev. 16 189- 207

7) W.Phab u. R.Nast, Z.Krist. 111 259 1959

8) G.E.Coates u. R.N.Mukherjee, J.Chem.Soc. (A), 229 1963

9) F.Weller u. K.Dehnicke, J.Organomet.Chem. 36 23 1972

10) K.Dehnicke u. I.L. Wilson, J.Chem.Soc.Dalton , 1428 1973

11) D.Seyfarth u. N.Kahlen, J.Org.Chem. 25 809 1960

12) R.F.Phillips u. H.M.Powell, Proc.Roy.Soc. 173 147 1939

13) E.G.Hoffmann, Z.Elektroche. 64 616 1960

14) J.Weidlein, J.Organomet.Chem. 49 257 1973

15) J.Müller u.K.Dehnicke, J.Organomet.Chem. 12 37 1968

16) D.F.Shriver u. J.Posner, J.Am.Chem.Soc. 88 1966

17) R.R.Berrett u. B.W.Fitzsimmons, J.Chem.Soc. (A) 525 1967

18) D.F.Shriver, Structure and Bonding, 1 47 1966

19) D.Hall, H.Slater, B.W.Fitzsimmons u. K.Wade,J.Chem.

Soc. (A) 800 1971

20) H.Siebert, Anwendungen d. Schwingungsspektroskopie in der Anorg.Chem. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966

21) K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorg. and Coord. Compounds, John Wiley u. Sons, Inc.New York, London 1963

22) G.E.Coates, J.Chem.Soc. 2003 1951

23) J.R.Hall, L.A.Woodward u. E.A.V.Ebsworth, Spectrochim.Acta 20 1249 1964

24) R.J.Gillespie, J.Chem.Soc. 1002 1952; K.W.F.Kohlrausch u. J.Wagner, Z.Phys.Chem. B52 153 185 1942

25) L.M.Dennis u. W.Patnode, J.Am.Chem.Soc. 54 182 1932

26) A.W.Laubengayer u. W.F.Williams, J.Am.Chem.Soc. 63 477 1941

27) R.E.Rundle, J.Phys.Chem. 61 45 1957

28) H.Gilman u. R.G. Jones , J.Am.Chem.Soc., 68 517 1946; 22 1760 1950; W.Strohmeier, K.Humpfner, K. Miltenberger u. F.Seifert, Z.Elektrochem. 63 527 1959

29) L.Pauling, J.Phys.Chem. 58 662 1954

30) C.A.Coulson, Valence, Oxford University Press, New York, N.Y. 1952 pp 177- 178

31) R.S.Drago, J.Phys.Chem. 62 662 1954

32) A.N.Nesmeyanow u. R.A.Sokolik, The Organic Compounds of B, Al, Ga, In und Tl, North Holland,Publishing Company, Amsterdam, 1967

33) K.Yasuda u.R.Okawara, Organomet.Chem.Rev. 2 255-

277 1967

34) H.Gilman u.R.G.Jones,J.Am.Chem.Soc. 68 517 1946; 22 1760 1950

35) F.Weller u. K.Dehnicke, J.Organomet.Chem. 35 237 1972

36) F.Weller u. K.Dehnicke, J.Organomet.Chem. 36 23 1972

37) A.P.Gray, Canad.J.Chem. 41 1511 1963

38) J.Goubeau u.K.Walter, Z.anorg.Chem., 322 58 1963

39) G.E.Coates u.H.J.Downs, J.Chem.Soc. 3353 1964

40) G.Natta, G.Allegra, G.Perego, A.Zambelli, J.Am.Chem.Soc. 83 5033 1961

41) G.Brauer, Handbuch d. präp. anorg. Chemie I u. II 1952

42) C.R.Mc Crosky, F.W.Bergstrom, G.Waitkins, J.Am.Chem. Soc. 62 2031 1940

43) K.Ziegler, Ber. 54 110 1921

Lebenslauf

16.4.1943	geboren in Königsberg/Ostpreußen
April 1949	Einschulung in Wetzlar
3.3.1962	Abitur an der Lotteschule, Wetzlar
1.4.1962-	
30.9.1964	Industriepraktikum in Wetzlar
19.10.1964	Beginn des Chemie Studiums an der Philipps- Universität Marburg
22.2.1967	Vordiplomprüfung
16.12.1969	Diplomprüfung
Januar 1970-	
29.1.1971	Anfertigung der Diplomarbeit bei Herrn Prof.Dr.K.Dehnicke
Februar 1971	Beginn der vorliegenden Doktorarbeit bei Herrn Prof.Dr.K.Dehnicke

Herrn Prof.Dr.K.Dehnicke
danke ich für seine Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.